



Élaboration d'électrodes transparentes souples à base de nanofils métalliques

Céline Mayousse

► To cite this version:

Céline Mayousse. Élaboration d'électrodes transparentes souples à base de nanofils métalliques. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT: . tel-01158736

HAL Id: tel-01158736

<https://theses.hal.science/tel-01158736>

Submitted on 1 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Ingénierie matériaux mécanique énergétique
environnement procédés production**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Céline MAYOUSSE

Thèse dirigée par **Jean-Pierre SIMONATO**

Co-encadrée par **Caroline CELLE**

préparée au sein du **Laboratoire Synthèse et Intégration des
Nanomatériaux (CEA-LITEN)**
dans l'**École Doctorale IMEP²**

Élaboration d'électrodes transparentes souples à base de nanofils métalliques

Thèse soutenue publiquement le **19 Septembre 2014**,
devant le jury composé de :

M. Daniel BELLET

Professeur, LMGP, Grenoble, Président du jury

M. Arnaud BRIOUDE

Professeur, Université Lyon1, Lyon, Rapporteur

Mme Aline ROUGIER

Directrice de recherche, ICMCB - CNRS, Bordeaux, Rapporteur

M. Eric LAFONTAINE

Docteur-HDR, DGA/DS/MRIS, Bagnex, Examineur

M. Jean-Pierre SIMONATO

Ingénieur de recherche, CEA-LITEN, Grenoble, Directeur de thèse

Mme Caroline CELLE

Ingénieur de recherche, CEA-LITEN, Grenoble, Co-encadrante de thèse



*« Je crois beaucoup en la chance ;
et je constate que plus je travaille,
plus la chance me sourit. »*

Thomas Jefferson (1743 - 1826)

Remerciements

Durant la rédaction j'attendais avec impatience ce moment de l'écriture des remerciements, me voilà à présent devant cette page blanche, j'espère parvenir à retranscrire à travers ces quelques mots toute ma reconnaissance à l'ensemble des personnes qui m'ont accompagnée durant ces trois années de thèse.

Tout d'abord, j'adresse mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Jean-Pierre Simonato, qui a toujours été très présent pour me guider et me conseiller sur les directions à prendre tout au long de ces années. Merci de m'avoir accueilli dans ton laboratoire, le LSIN, et plus généralement au CEA-LITEN de Grenoble qui a été un très bon environnement de travail. Merci également de m'avoir fait confiance, j'ai appris bien plus que la fabrication d'une électrode transparente à tes côtés.

Je tiens également à remercier la Direction Générale de l'Armement pour avoir financé mes travaux de thèse, et tout particulièrement M. Eric Lafontaine qui en a suivi l'avancée et qui a participé à mon jury de thèse. Je souhaite remercier Aline Rougier et Arnaud Brioude, tous deux rapporteurs, pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse et pour les discussions intéressantes que nous avons eues lors de la soutenance. J'associe à ces remerciements le président du jury, Daniel Bellet, pour ses conseils avisés et dont les connaissances en physique seront d'une aide précieuse pour le futur de la thématique.

Mes remerciements sans réserve s'adressent à mon encadrante, Caroline Celle, je souhaite à tous les thésards d'avoir une encadrante comme toi, toujours disponible, à l'écoute et tout ceci sans cesser de sourire. Cela a été un réel plaisir de travailler avec toi durant ces trois années. Un grand merci également pour ton implication dans la rédaction du manuscrit, s'il se lit "comme un roman" c'est en très grande partie grâce à toi :) ! Encore merci.

Un grand merci à tous ceux qui ont travaillé avec moi sur la thématique "Nanofils" et qui ont permis d'obtenir tous ces beaux résultats : Tristan Lescouet, Alexandra Fraczkiewicz, Norah Székely, Estelle Galindo, Alexandre Carpentier, Eléonore Moreau. Je tiens également à remercier tous ceux qui m'ont aidé de quelque manière que ce soit : Solenn Berson pour la réalisation des cellules solaires ; Jean-François Mainguet pour la fabrication du système électronique du capteur capacitif ; Denis Mariolle et Nicolas Chevalier pour les mesures KPFM ; Charbel Roukoss pour l'XPS ; Laure Guetaz, Hanako Okuno, Cyril Cayon, Jean-Gabriel Mattei et Alex Montani pour la microscopie ; Olivier Tosoni pour les mesures optiques, Julia De Girolamo, Stéphanie Desrousseaux et Olivier Renard pour les essais de vieillissement, Mélanie Lagrange pour les caractérisations thermiques...

Une pensée également aux membres du LSIN, du LCRE (Nicolas Karst, Mathieu Anton, Charles Roger...), ainsi qu'à nos voisins du bâtiment E, les membres du LMA et LRVM.

Je voudrais également remercier toutes les personnes de l'équipe CAN qui ont fait de ces trois années de thèse ce qu'elles étaient, notre grande famille : Alexandre Carella, pour avoir toujours pris le temps de m'aider ; Lucie Oldronneau (Mamie Oldie), pour m'avoir entre autres réappris le b.a.-ba de la chimie et de l'origami ; Olivier Jaudoin (Papa), co-bureau et spécialiste en barrissement ; les inséparables Lucie Griveau (Tic) & Gauthier Laval (Tac) ; Hélène Fournier (et tes potins) ; Cécile Le Coadou (et tes chutes en vélo ;) ; Emeline Berthod (pour le KPFFM mais surtout pour ton éternelle bonne humeur) et puis un immense merci à mon co-bureau, jumeau de thèse, j'ai nommé Tonton Nicholas, ton aide permanente (en Latex, en orthographe, en sciences, etc.) et tes moments de « culture générale », ont sans le moindre doute largement contribué au bon déroulement de ces trois années et c'est certain vont me manquer ! Merci à vous tous, grâce à vous c'était (presque) toujours un plaisir de venir au boulot :) ! Je compte sur vous pour se revoir, à Mons, Valence, Limoges, Grenoble ou ailleurs !!

Le boulot c'est bien mais les copains aussi ont assuré, je remercie donc la dreamteam Grenobloise, qui a toujours répondu présente que ce soit pour les anniversaires, contests tartiflette ou autres : Pedre Le Chat, M. Chouille, Flo, Céline & Christophe, Sylwia & Charli, Benj, Cédric & Aurélie & Maxence, Xav', Gilles, Edgard, Radyi & Eug', Tom (le collo), El Pietro, Lionel, Nico, et tous ceux que j'ai pu oublier...

Que ce soit à Paris, Metz, Dijon ou Grenoble, pour tous ces weekend magiques, mais aussi pour votre soutien, j'adresse mes sincères remerciements à mes chères Zooz : Petit Cucky, Pinou, Barounette, Popo, Chicky, Papouss, Célinou et Boucl'. Continuez de me faire rêver.

Je ne saurais oublier les amies de toujours, Mélou, You, Lou et Zoé, j'espère vous avoir encore longtemps à mes côtés !

Et puis bien sûr ma famille, les parents, mes trois grands frères et mes belles-sœurs, merci pour votre présence, votre amour et votre soutien.

Je ne trouverai pas les mots pour exprimer ma gratitude envers celle qui s'est tant sacrifiée pour que j'en arrive là...ma petite Maman, toujours là pour me soutenir, m'encourager, m'écouter, me faire rigoler, j'espère seulement un jour t'égaler, Ronie, voilà une occasion de te dire tout simplement « Merci ».

Je finirai par celui qui m'épaule depuis maintenant quelques années, de tout jeunes étudiants nous voilà tous deux docteurs, Donatien, je ne te remercierai pas pour les bons petits plats durant la rédaction...ah ça non, mais pour ton inébranlable patience, pour avoir toujours su trouver les mots pour me remotiver et me faire marrer et pour ce que tu m'apportes tout simplement.

Liste des abréviations et des symboles

1D	Unidimensionnel
AAG	Acide Acétique Glacial
AFM	Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)
Ag ₂ S	Sulfure d'argent
Ag NF	Nanofils d'argent
AgNO ₃	Nitrate d'argent
AZO	Oxyde de Zinc dopé Aluminium (Al-doped Zinc Oxide)
CO	Monoxyde de carbone
COS	Sulfure de carbonyle
COV	Composé Organique Volatil
CuCl ₂	Chlorure de cuivre
Cu NF	Nanofils de cuivre
CVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur (Chemical Vapor Deposition)
DRX	Diffraction des Rayons X
DSSC	Cellule Grätzel (Dye-Sensitized Solar Cell)
EDX	Analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray spectrometry)
ETL	Couche de transport des électrons (Electron Transport Layer)
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor (Fluorine Tin Oxide)
HNO ₃	Acide nitrique
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène
HR	Humidité Relative
HTL	Couche de transport des trous (Hole Transport Layer)
IPA	Isopropanol
ITO	Oxyde d'indium étain (Indium Tin Oxide)
KPFM	Microscopie à sonde de Kelvin (Kelvin Probe Force Microscopie)
MEB	Microscope Électronique à Balayage
NaCl	Chlorure de sodium
NB	Nanobâtonnet
Nd ₂ O ₃	Oxyde de néodyme
NF	Nanofil
NO _x	Oxyde d'azote
NP	Nanoparticule
NTC	Nanotube de carbone
ODA	Octadécylamine
OG	Oxyde de Graphite
OLED	Diode Organique Électroluminescente (Organic Light-Emitting Diode)
OPD	Photodétecteur Organique (Organic PhotoDetector)
OPV	Photovoltaïque Organique (Organic Photovoltaics)

PC71BM	[6,6]-phenyl-C 71 -butyric acid ester
PCMS	Poly(chlorométhylstyrène)
PEDOT:PSS	Mélange de : Poly(3,4-éthylèneoxyhiophène) (PEDOT) et de Poly(Styrène Sulfonate) de sodium (PSS)
PEFMC	Piles à combustible à membrane d'échange de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
PEIE	Polyéthylènimine éthoxylé (Ethoxylated polyethylenimine)
PEN	Polynaphtalate d'éthylène
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PLED	Diode Électroluminescente à polymère (Polymer Light Emitting Diode)
PMM	Particule à Macles Multiples ou Particule Multi-Maclées
PS	Polystyrène
PSSNa	Polystyrène Sulfonate de Sodium
PTB7-F20	Poly[4,8-bis[(2-ethyl- hexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl] thieno[3,4-b] thiophenediyl]
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
PVPy	Poly(4-vinylpyridine)
TCO	Oxydes Transparent Conducteurs (Transparent Conductive Oxide)
TiO ₂	Dioxyde de titane
UPS	Spectrométrie Photoélectronique UV (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
UV-Vis-IR	Ultra-Violet, Visible et Infra-Rouge
XPS	Spectrométrie Photoélectronique X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
WO ₃	Oxyde de tungstène
2P	Mesure de R 2 points (Ω)
4P	Mesure de R 4 points (Ω/\square)
d	Diamètre
e	Épaisseur
eV	Électron-volt, unité d'énergie valant $1,6.10^{-19}$ J
FF	Facteur de Forme
H	Haze (%)
HR	Humidité Relative
I _{cc}	Courant de court-circuit
I _{max}	Courant maximal
L	Longueur
P _{max}	Puissance maximal
Rrms	Rugosité quadratique
R	Résistance (Ω)
R _□	Résistance carrée (Ω/\square)
T(550)	Transmittance mesurée à une longueur d'onde de 550 nm
T	Transmittance (%)
T _{Diff}	Transmittance Diffuse
T _{Spec}	Transmittance Spéculaire
T _{Tot}	Transmittance Totale
tr/min	Tour par minute
V _{CO}	Tension de circuit ouvert
V _{max}	Tension maximale
Wf	Travail de sortie
Z _{max}	Hauteur maximale
η	Rendement de conversion énergétique

Table des matières

Remerciements	iii
Liste des abréviations et des symboles	v
Introduction	1
1 État de l'art : Électrodes transparentes, enjeux, performances et applications	5
1.1 Alternatives à l'ITO	5
1.1.1 Films d'oxydes transparents conducteurs et nanoparticules en solution	6
1.1.2 Polymères conducteurs	6
1.1.3 Nanomatériaux carbonés	7
1.1.3.1 Le graphène	7
1.1.3.2 Les nanotubes de carbone	8
1.1.4 Grilles métalliques	9
1.1.5 Nanofils métalliques	10
1.2 Synthèses de nanofils d'argent et de cuivre	12
1.2.1 Procédé polyol : voie de synthèse principale des nanofils d'argent .	13
1.2.1.1 Mécanisme de croissance	13
1.2.1.2 Influence des paramètres expérimentaux	15
1.2.1.3 Méthodes de purification et morphologie des nanostructures	16
1.2.2 Procédés hydrothermal et solvothermal : synthèse de nanofils de cuivre	17
1.3 Élaboration et propriétés des électrodes transparentes flexibles	19
1.3.1 Procédés d'impression de réseaux bidimensionnels	19
1.3.2 Post-traitements nécessaires à l'amélioration de la conductivité électrique du réseau	21
1.3.3 Propriétés intrinsèques des électrodes	21
1.3.3.1 Propriétés optiques remarquables des électrodes à nanofils	21
1.3.3.2 Propriétés électriques	24
1.3.3.3 Propriétés optoélectroniques	25
1.3.3.4 Propriétés thermiques	27
1.3.3.5 Propriétés mécaniques et structurales	29
1.4 Stratégies d'amélioration face aux verrous technologiques identifiés	30
1.4.1 Réduction du coût d'élaboration des électrodes flexibles	30
1.4.2 Intérêt des "multicouches" faces aux problèmes de rugosité, d'adhésion et d'adaptation du travail de sortie	32
1.4.3 Contrôle de la diffusion optique des électrodes en fonction des applications visées	34

1.4.4	Stabilités chimique et électrique des électrodes : oxydation, sulfuration et électromigration	35
1.4.4.1	Stabilité chimique et environnementale	35
1.4.4.2	Stabilité sous contrainte électrique	37
1.5	Intégrations dans des dispositifs fonctionnels et performances associées . .	39
1.5.1	Dispositifs optoélectroniques	39
1.5.1.1	Cellules photovoltaïques organiques (OPV)	40
1.5.1.2	Diodes électroluminescentes organiques (OLED)	42
1.5.2	Capteurs et écrans tactiles flexibles	44
1.5.3	Films chauffants	44
1.5.4	Autres applications possibles	45
1.6	Conclusion du Chapitre 1	47
2	Élaboration d'électrodes transparentes flexibles à base de nanofils métalliques	49
2.1	Nanofils de cuivre	49
2.1.1	Développement du protocole de synthèse retenu pour les nanofils de cuivre	49
2.1.1.1	Synthèse hydrothermale et morphologie des nanofils formés	50
2.1.1.2	Purification à l'acide acétique glacial : désoxydation et retrait des résidus organiques	51
2.1.2	Réalisation d'électrodes transparentes et caractéristiques associées .	55
2.1.2.1	Méthode de dépôt par transfert	56
2.1.2.2	Caractéristiques électriques et optiques des électrodes . . .	56
2.1.2.3	Topologie de surface des électrodes à Cu NF	59
2.1.2.4	Un pas vers l'intégration : dépôt de PEDOT :PSS	60
2.1.2.5	Stabilité à l'air des électrodes	63
2.1.3	Conclusion sur les nanofils de cuivre	66
2.2	Nanofils d'argent	67
2.2.1	Un procédé simple et contrôlé	67
2.2.1.1	Optimisation de la synthèse des nanofils d'argent	68
2.2.1.2	Purification de la synthèse : mise en place d'une étape de décantation	69
2.2.1.3	Traitement acide nitrique de la solution de nanofils	73
2.2.2	Impression d'électrodes transparentes flexibles et performances associées	73
2.2.2.1	Dépôt par spray : formation de réseaux aléatoires bidimensionnels sur de grande surface	74
2.2.2.2	Caractéristiques électriques, optiques et mécaniques des électrodes	75
2.2.2.3	Stabilité des électrodes à l'air	82
2.3	Conclusion du Chapitre 2	85
3	Stratégies d'amélioration des performances des électrodes à base de nanofils d'argent	87
3.1	Amélioration de la conductivité électrique du réseau de Ag NF	87
3.1.1	Traitement acide de l'électrode : déstabilisation du PVP, agent encapsulant isolant électrique	88

3.1.2	Soudure des jonctions et amélioration des contacts entre nanofils par compression en température	95
3.1.3	Dépôt de polymère conducteur PEDOT :PSS	97
3.2	Modification de la rugosité des électrodes et de l'adhésion des nanofils sur le substrat	101
3.2.1	Compression en température	102
3.2.2	Comblement des espaces inter-nanofils par dépôt de NP de ZnO . .	104
3.2.3	Recouvrement du réseau de nanofils par dépôt d'une couche de polymère	105
3.3	Modulation du travail de sortie	107
3.3.1	Nanoparticules d'oxydes	110
3.3.2	Dépôt de polymères filmogènes	113
3.4	Stabilité des électrodes sous contraintes	115
3.4.1	Contraintes environnementales	116
3.4.1.1	Suivi du vieillissement accéléré en enceinte climatique . . .	116
3.4.1.2	Suivi du vieillissement sous atmosphère H ₂ S	121
3.4.1.3	Suivi du vieillissement accéléré au contact du PEDOT :PSS	125
3.4.1.4	Suivi du vieillissement sous stress lumineux	129
3.4.2	Contrainte électrique : suivi du vieillissement sous stress électrique	137
3.5	Conclusion du Chapitre 3	145
4	Vers l'intégration dans des dispositifs fonctionnels	149
4.1	Films chauffants transparents	149
4.2	Capteurs tactiles capacitifs flexibles	151
4.2.1	Intégrant une électrode à nanofils d'argent	152
4.2.2	Intégrant une électrode à nanofils de cuivre	154
4.3	Dispositifs optoélectroniques organiques	155
4.3.1	Cellule solaire organique (OPV)	157
4.3.2	Photodiode organique (OPD)	161
4.4	Conclusion du Chapitre 4	164
	Conclusion générale et perspectives	167
	Partie expérimentale	173
A.1	Nanofils de cuivre	173
A.1.1	Protocole de synthèse hydrothermale en autoclave	173
A.1.2	Méthode de purification : lavages et traitement acide acétique glacial	173
A.1.3	Morphologie des nanostructures formées	175
A.2	Nanofils d'argent	176
A.2.1	Synthèse polyol	176
A.2.2	Une méthode de purification originale : la décantation	176
A.2.3	Amélioration de la conductivité électrique des électrodes : traitement acide nitrique de la solution et/ou de l'électrode	179
A.2.4	Détermination de la concentration de Ag NF en solution par dosage	179
A.2.5	Méthodes de fabrication des électrodes	181
A.3	Réalisation des dispositifs fonctionnels	183
A.3.1	Cellules solaires organiques	183
A.4	Tableau récapitulatif des résultats obtenus	185

B	Notion de résistance carrée et mesure quatre pointes	187
C	Notion de transmittance et mesure par spectroscopie UV-Vis-PIR	189
D	Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	191
E	Microscopie en champ proche	193
E.1	Microscopie à Force Atomique (AFM)	193
E.2	Miscroscopie à sonde Kelvin (KPFM)	194
F	Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	197

Introduction

Les matériaux conducteurs transparents font partie intégrante de nombreux dispositifs optoélectroniques, c'est-à-dire faisant intervenir au sens large les domaines de l'optique et de l'électronique. Ce sont des matériaux qui possèdent une conductivité électronique élevée, combinée à une transparence optique maximum, très généralement dans la région des longueurs d'ondes perceptibles par l'œil humain. Ces matériaux sont très largement utilisés dans l'industrie, pour des applications variées dans des domaines allant de l'énergie, à l'électronique ou la sécurité. Ils sont par exemple nécessaires dans la fabrication des écrans tactiles (téléphones, tablettes PC, GPS, consoles de jeux, billetteries automatiques...), des cellules photovoltaïques, des écrans LCD (à cristaux liquides) ou encore des OLED (Diodes électroluminescentes organiques).

Traditionnellement, ces matériaux sont des couches minces préparées à partir d'oxydes métalliques couramment nommées TCO (de l'anglais : Transparent Conductive Oxides). Actuellement, le matériau référence est l'oxyde d'indium-étain ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$), l'ITO, qui présente des niveaux de transparence et de résistance de surface respectivement de 90 % et inférieure à $50 \Omega/\square$. Ce sont ces performances cibles que nous tenterons d'égaliser dans ce manuscrit. D'autres TCO à base d'étain, notamment dopés au fluor sont aussi fréquemment utilisés. Ces composés continuent de dominer le marché des électrodes transparentes, mais de nouvelles contraintes économiques et techniques viennent perturber leur domination [1].

D'une part, le prix de l'indium est soumis à des variations très significatives depuis environ 10 ans, notamment en raison de sa disponibilité limitée. Il est donc difficile de prédire quelle sera l'évolution de son prix sur les marchés dans les années à venir, ce qui est un handicap notable dans le choix d'une technologie qui reste relativement coûteuse.

D'autre part, une nouvelle contrainte au niveau des électrodes transparentes provient de l'évolution des marchés vers des technologies qui connaissent pour certaines applications une « mutation » vers les substrats souples. Grâce aux progrès de l'électronique organique, des techniques d'impression et simplement pour répondre à la demande des consommateurs, une tendance nette se dessine vers la réalisation de dispositifs flexibles. Comme illustré par la Figure 1, plusieurs prototypes ont déjà été présentés, citons par exemple des écrans enroulables¹, des cellules photovoltaïques conformables², ou encore des smartphones à écrans souples³.

1. <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/201005/10-070E/>

2. <http://www.voltaicsystems.com>

<http://efergy.com/blog/orange-in-tent-on-solar-powered-camping>

3. <http://www.ecranflexible.com/commercialisation-premier-ecran-flexible-2012-112.php>



FIGURE 1 – Nouvelles applications optoélectroniques flexibles : a) cellules photovoltaïques conformables intégrées à a) un sac à dos, b) une tente ; c) écrans enroulables ; d) téléphones portables à écran souple.

Pour toutes ces applications, les TCO présentent l'inconvénient majeur d'être fragiles sous contrainte mécanique. Ils supportent très mal les flexions, pliures, et déformations en tous genres qui induisent des détériorations irréversibles (perte de conductivité électrique). De plus, la fabrication des TCO comporte généralement des étapes sous vide et des recuits thermiques s'avérant incompatibles avec des procédés bas coût, sur substrats flexibles et à très grand débit.

Les limitations des technologies actuelles pour la réalisation d'électrodes transparentes souples à bas coût ont stimulé la créativité des chercheurs pour le développement de divers matériaux innovants. Plusieurs solutions émergent, citons par exemple les TCO réalisés en voie liquide (et exempts d'indium), les grilles métalliques, les polymères conducteurs ou encore les nanomatériaux de type matériaux carbonés (nanotubes de carbone et graphène) ou nanofils métalliques [2,3]. Ces différentes alternatives sont reportées en Figure 2.

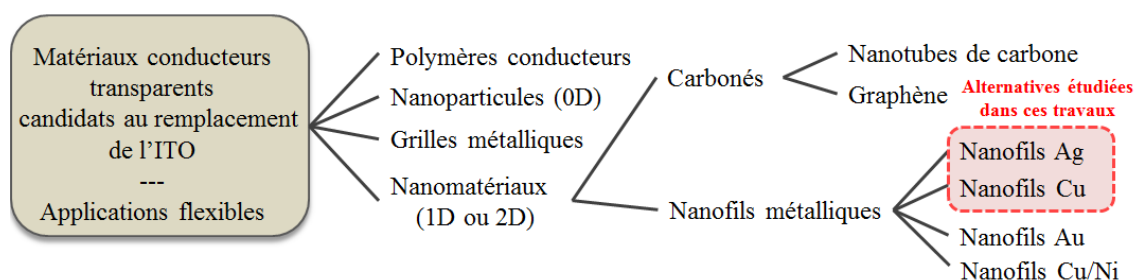


FIGURE 2 – Matériaux transparents conducteurs candidats au remplacement de l'ITO pour des applications flexibles.

Parmi ces candidats, nous avons choisi dans le cadre de ce travail de recherche de s'intéresser tout particulièrement aux nanofils métalliques, et plus précisément en cuivre et en argent. En effet, l'utilisation de ces objets conducteurs à fort facteur de forme déposés sous forme de réseaux bidimensionnels aléatoires présente un intérêt certain, notamment d'un point de vue flexibilité. La finalité de ces travaux étant d'atteindre les plus hauts niveaux de transparence et de conductivité.

L'engouement pour l'intégration de réseaux de nanofils métalliques en tant qu'électrodes transparentes est très récent, ce travail de thèse s'inscrit donc dans un contexte dynamique et concurrentiel de développement de matériaux alternatifs à l'ITO. Le challenge repose sur la réalisation d'électrodes présentant des niveaux de conduction électrique et de transparence élevés, tout en étant flexibles et compatibles avec des étapes de fabrication grandes surfaces. Nous présentons donc, dans ce manuscrit, les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse, au travers de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue de l'état de l'art. Les différents matériaux envisageables en tant que matériaux conducteurs transparents sont présentés et comparés. Nous justifierons ainsi notre choix concernant l'étude des nanofils métalliques. Un soin particulier est accordé à la présentation des voies de synthèse des nanofils de cuivre (Cu NF) et d'argent (Ag NF) rapportées dans la littérature, ainsi qu'aux performances des électrodes transparentes réalisées à partir de ces nanostructures et leurs premières intégrations en dispositifs.

Le second chapitre est dédié aux études menées en parallèle sur les nanofils de cuivre et d'argent. Le même schéma a été suivi pour les deux matériaux et suit une logique chronologique. Les différentes étapes de la fabrication des électrodes sont donc présentées, de la synthèse des nanostructures jusqu'aux propriétés des électrodes réalisées, en passant par les méthodes d'élaboration des réseaux. Une partie de ces travaux a été consacrée à l'optimisation de nos électrodes à Ag NF, notamment en termes de simplification des étapes de purification des nanofils synthétisés mais également de procédés d'impression utilisés.

Ainsi, le troisième chapitre se focalise sur les stratégies d'amélioration envisagées afin de rendre les électrodes à Ag NF parfaitement compatibles avec l'intégration dans différents types de dispositifs. Nous avons travaillé sur l'amélioration des propriétés de conduction électrique mais aussi sur la diminution de la rugosité des réseaux ou encore sur la modulation de leur travail de sortie. Autrement dit, ce chapitre s'attachera à répondre aux différents verrous que sont la rugosité, l'adhésion et le travail de sortie liés à l'utilisation des électrodes à Ag NF. Par ailleurs, comme le recours à un réseau de Ag NF en tant qu'électrode est encore très récent, il convient d'être prudent et de valider leur stabilité avant de prétendre à une intégration réussie durablement dans les dispositifs fonctionnels. Ainsi, après avoir identifié les facteurs de risque, plusieurs études de stabilité ont été conduites (contraintes environnementales et électriques).

Enfin, le dernier chapitre vise à valider le potentiel des nanofils d'argent en tant que candidat au remplacement de l'ITO. En effet, aussi encourageantes que soient les propriétés des électrodes transparentes flexibles réalisées à base de Ag NF, l'objectif final est de fabriquer des dispositifs fonctionnels les intégrant. Différentes applications ont été envisagées, telles que les films chauffants, les capteurs capacitifs tactiles ou encore les dispositifs optoélectroniques (cellules solaires et photodétecteurs organiques). Nous confirmons ainsi l'intérêt porté à l'utilisation des nanofils d'argent.

Ce manuscrit va tenter de faire découvrir l'intérêt des nanomatériaux de type nanofils métalliques à travers leurs fabrication/caractérisation, leur mise en œuvre par impression jusqu'à leur intégration en dispositifs.

Chapitre 1

État de l’art : Électrodes transparentes, enjeux, performances et applications

Dans le cadre de l’élaboration d’électrodes transparentes, l’objectif de ce premier chapitre est tout d’abord d’identifier les différentes alternatives possibles au matériau dominant actuellement le marché, à savoir l’oxyde d’indium dopé à l’étain, plus connu sous le nom d’ITO. Ces nouvelles solutions devront répondre à un cahier des charges strict : en plus de présenter une combinaison remarquable en termes de conductivité électrique et de transparence optique, elles devront se démarquer des matériaux phares grâce à leurs propriétés mécaniques. L’aspect économique est aussi évidemment un critère primordial.

Afin de comparer les performances optoélectroniques des films transparents conducteurs, deux grandeurs de référence sont utilisées : la résistance carrée (R_{\square}) et la transmittance (T). La première est associée à la résistivité électrique du film. Cette grandeur n’est utilisable que pour des films minces, considérés comme des entités à deux dimensions, et fait ainsi référence à une conduction latérale ; c’est une résistance de surface. Plus de détails sur les différentes relations entre la résistance et la résistance carrée, de même que sur la méthode de mesure figurent dans l’Annexe B. La seconde grandeur est la transmittance qui représente simplement le niveau de transparence de l’électrode. Le détail du principe de mesure figure lui dans l’Annexe C.

Après avoir présenté les principales alternatives à l’ITO, de type oxydes transparents conducteurs (TCO) ou nanomatériaux, nous nous concentrerons particulièrement sur les électrodes à nanofils métalliques, à base de cuivre et d’argent, sujets de cette thèse. Les différentes voies de synthèse seront détaillées de même que les diverses méthodes d’élaboration d’électrodes transparentes et leurs performances associées. Ce chapitre s’attachera ensuite à identifier les principaux verrous technologiques, en mettant en valeur les premières pistes d’amélioration envisagées dans la bibliographie. Enfin, la finalité de la réalisation de couches transparentes conductrices étant leur intégration dans des dispositifs fonctionnels, les principaux résultats rapportés seront exposés.

1.1 Alternatives à l’ITO

De par sa grande stabilité et ses excellentes performances optoélectroniques, typiquement des résistances carrées inférieures à $50 \Omega/\square$ pour des électrodes présentant des

transmittances supérieures à 90 %, les alternatives sérieuses à l'ITO ne sont pas nombreuses. Nous ne présenterons ici que les solutions les plus largement rapportées dans la littérature.

1.1.1 Films d'oxydes transparents conducteurs et nanoparticules en solution

Les principales causes qui, à long terme, coûteront probablement sa domination à l'ITO, particulièrement sur le marché des applications flexibles, sont son coût d'élaboration élevé et son manque de robustesse mécanique. Selon l'application visée, le paramètre critique peut s'avérer différent. Ainsi, des efforts ont été faits pour fabriquer des TCO à plus faible teneur en indium, tels que $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ ou encore Zn-In-Sn-O , de même que des TCO totalement dépourvus d'indium, citons par exemple le ZnO dopé Al- et Ga- (AZO et GZO) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) [1, 4, 5]. Les couches minces de TiO_2 dopées sont aussi une éventualité envisagée, leur très grande stabilité chimique pourrait notamment permettre de réaliser des films de protection à la fois transparents et conducteurs [6]. Bien que permettant une réelle diminution des coûts des matières premières, ces matériaux tendent cependant à démontrer des propriétés optoélectroniques inférieures à celles de l'ITO, des étapes à température et pression élevées étant par ailleurs ici aussi nécessaires. Si l'aspect économique a été en partie solutionné, ce n'est pas le cas de la flexibilité puisque ces matériaux ne conservent pas non plus leurs propriétés de conduction électrique après flexions.

Ainsi, pour contourner l'obstacle lié à la faible tenue mécanique de ces films minces d'oxydes conducteurs, il a été proposé de réaliser le dépôt en solution de nanoparticules d'ITO. Cependant, les performances optoélectroniques sont aussi inférieures [7, 8].

1.1.2 Polymères conducteurs

Les polymères, pour la grande majorité isolants électriques, peuvent dans certains cas posséder des propriétés de conduction électrique remarquables, se situant entre celles des semi-conducteurs et celles des métaux. Les recherches dans ce domaine ont notamment été récompensées en 2000 par l'attribution du prix Nobel de chimie à Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa pour la découverte et le développement de polymères conducteurs (de type polyacétylène). De nombreux polymères présentant des propriétés de conduction électrique intéressantes ont été étudiés, mais des limitations en termes de stabilité et de processabilité ont restreint le champ de possibilité à quelques rares familles. Les meilleures performances sont obtenues par des dérivés du thiophène de type PEDOT:PSS, qui désigne un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et le poly(styrène-sulfonate) de sodium (formule chimique en Figure 1.1 a)). En effet, afin de présenter des propriétés de conduction satisfaisantes, le polymère est nécessairement dopé par des espèces de différentes natures (acides sulfoniques essentiellement, mais aussi d'autres composés organiques et inorganiques). En outre, déposés en film mince, ces matériaux sont relativement transparents. Ainsi, Kim et al. font état d'un dépôt multicouches de PEDOT:PSS démontrant après traitement une faible résistance carrée ($65 \Omega/\square$) tout en étant transparent ($T > 80 \%$) [9]. Plus récemment, l'équipe de Murphy a montré qu'une couche uniquement de PEDOT dopé de 60 nm était légèrement plus conductrice ($R_{\square} = 45 \Omega/\square$) à une transmittance similaire ($>80 \%$) [10].

Un inconvénient majeur de ce type de matériaux provient de leur stabilité intrinsèque limitée sous différents types de stress (thermique, chimique, UV...) et parfois l'obtention d'une légère teinte bleue. Néanmoins ces composés présentent un intérêt certain : ils sont disponibles dans le commerce et continuent à être très étudiés. Par ailleurs, outre la possibilité d'être utilisé en tant qu'électrode transparente, le PEDOT:PSS est un polymère largement présent dans les empilements des cellules solaires organiques en tant que couche de transport de charges positives (HTL).

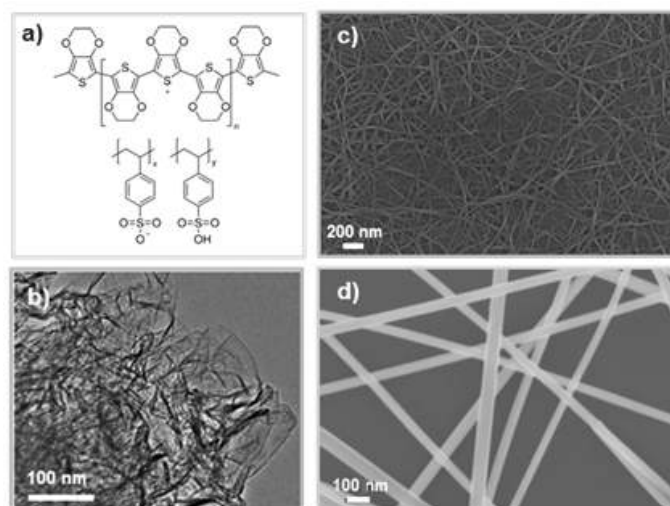


FIGURE 1.1 – Nouvelle génération de matériaux conducteurs transparents en développement. a) Formule chimique du PEDOT:PSS. Clichés MEB de b) feuillets de graphène ; c) nanotubes de carbone et d) nanofils d'argent sous forme de réseau.

1.1.3 Nanomatériaux carbonés

Il peut paraître surprenant d'utiliser des composés carbonés, tels que les nanotubes de carbone ou le graphène, pour la fabrication de matériaux transparents sachant que leur forte absorption dans le spectre visible leur confère une couleur noire. Toutefois, ces espèces présentent des propriétés de conduction électronique qui en font des candidats parfaitement plausibles pour la réalisation de dépôts conducteurs transparents. En effet, la très petite quantité de matériaux nécessaire à la réalisation d'électrodes permet de fortement limiter le phénomène d'absorption et donc d'obtenir des couches fines, conductrices et grandement perméables à la lumière [11].

1.1.3.1 Le graphène

Le graphène consiste en un simple feuillet en deux dimensions, composé d'atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal, comme illustré par le cliché MEB de la Figure 1.1 b). Il peut être produit de deux principales façons : par extraction mécanique du graphite (graphène exfolié) ou par chauffage d'un cristal de carbure de silicium, qui permet la libération des atomes de silicium (graphène épitaxié). Il paraît a priori bien adapté car sa conductivité intrinsèque (sans présence de défauts) est remarquablement élevée [12,13]. Son utilisation est sensiblement plus récente que celle des nanotubes décrits ci-dessous, mais la difficulté d'obtention de monofeuillets de graphène de bonne qualité, de grandes

dimensions et en quantité suffisante reste à ce jour un défi à relever. Ainsi, un film transparent à base de graphène est d'autant plus conducteur que celui-ci est sans défaut et que le nombre de feuillets est important. Or l'absorption du graphène dans le visible est d'environ 2,3 % de transmittance par feuillet [14], ce qui limite très fortement le nombre de couches potentiellement superposables pour avoir des électrodes de haute transparence. Des résultats intéressants ont été rapportés avec du graphène obtenu par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition), typiquement les électrodes présentent une résistance carrée de $30 \Omega/\square$ à une transmittance d'environ 90 % [15]. Même si cette étude est très encourageante, généralement les performances obtenues sont plutôt de l'ordre de $300 \Omega/\square$ ce qui reste encore insuffisant pour des applications requérant des films à très basse résistance électrique [12–14]. Contrairement à d'autres matériaux, notamment les polymères conducteurs, le graphène présente toutefois l'avantage d'être très stable.

1.1.3.2 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone comme leur nom l'indique sont des tubes, donc creux en leur milieu, dont les parois sont constituées d'une couche monoatomique d'atomes de carbone, ils peuvent être considérés comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Ils sont très largement étudiés pour leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques, optiques, etc. La nature des nanotubes de carbone utilisés est en soi un facteur de performance essentiel. En effet, deux types de nanotubes de carbone sont distingués : les nanotubes dits "monoparois", de très faible diamètre (de l'ordre du nanomètre, comme illustré en Figure 1.1 c)) et les nanotubes dits "multiparois", dont le plus grand diamètre (5 - 100 nm) les rend difficilement compatibles avec le couple transmittance optique/résistance carrée visé. Les nanotubes, tout comme les nanofils, sont des nano-objets à haut facteur de forme (rapport longueur/diamètre (L/d) > 500) et de ce fait quasi unidimensionnels (1D). La réalisation d'une électrode hautes performances passe donc par la fabrication d'un réseau bidimensionnel dit "percolant".

Qu'est-ce que la percolation ?

Ce phénomène a été étudié pour la première fois en 1957 par le mathématicien anglais J. M Hammersley. Le terme de percolation vient du latin « percolare » : couler à travers. La percolation consiste à faire passer lentement un solvant à travers un lit immobile afin d'en extraire un ou plusieurs constituants solubles. Ce concept s'est étendu à de nombreux domaines. En effet, la percolation exprime la capacité à transmettre une information d'un site à un autre par le biais de liens. C'est un phénomène critique, si la proportion de liaisons actives est supérieure à un certain seuil, l'information « percole », c'est-à-dire qu'elle est transmise à grande distance. À l'inverse, en dessous de la valeur seuil, l'information reste confinée en son site de création. La notion de percolation est par exemple utilisée pour parler de la propagation d'un feu de forêt ou d'une épidémie.

Dans notre cas, les nano-objets à fort facteur de forme sont les liens qui permettent au courant de circuler d'un point à un autre de l'électrode. Comme illustré en Figure 1.2 a), si le réseau de nanostructures n'est pas assez dense, seules quelques zones sont localement percolantes (en orange), aucun chemin de conduction macroscopique n'est donc possible. L'électrode n'est, de ce fait, pas conductrice. À l'inverse, à partir d'une certaine densité d'objets, le réseau entier devient percolant (Figure 1.2 b)) et les porteurs de charge peuvent être transportés sur toute la surface de l'électrode. Les mécanismes de percolation ont fait

l'objet de nombreuses études, la densité d'objets déposés de même que leur morphologie étant des facteurs déterminants. En effet, comme le montre l'exemple de la Figure 1.2 c), la variation de la longueur des nanostructures a une influence directe sur les propriétés optoélectroniques des électrodes réalisées [16]. L'influence de ces paramètres sera vue plus en détail dans la suite du manuscrit avec le cas des nanofils métalliques.

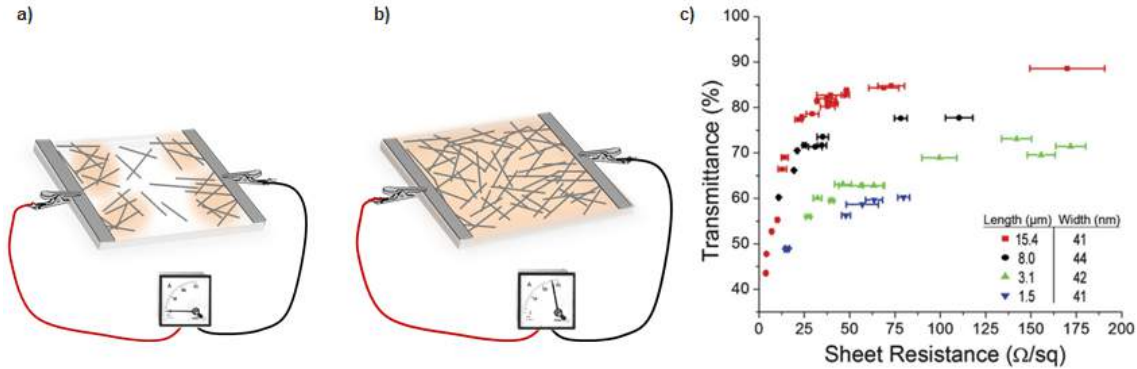


FIGURE 1.2 – Réseau bidimensionnel de nano-objets 1D a) non percolant b) percolant. c) Évolution de la transmittance d'électrodes à base de nanofils d'argent en fonction de leur résistance carrée pour différentes longueurs de nanostructures (diamètre constant) [16].

La fabrication d'électrodes transparentes à base de nanotubes de carbone monoparoïs a donc été largement étudiée ces dernières années et celles-ci ont été intégrées avec succès dans de nombreux dispositifs fonctionnels [2, 17, 18]. Des feuilles transparentes conductrices à base de nanotubes de carbone sont même commercialisées depuis peu par la société Unidym¹. Ces nanostructures très conductrices sont fabriquées classiquement sous la forme d'un mélange de nanotubes semi-conducteurs et métalliques difficilement séparables. Néanmoins certaines techniques permettent maintenant d'obtenir des petites quantités de tubes triés et donc de pouvoir utiliser des nanotubes monoparoïs très enrichis en métalliques [19]. L'achat de telles nanostructures s'avère cependant très onéreux. Il est également possible de réaliser certains dopages améliorant de façon significative la conduction du système. Typiquement, une résistance carrée d'environ quelques centaines d'Ohm/carré est obtenue pour une transmittance de l'ordre de 90 % [20].

Avec un ordre de grandeur inférieur par rapport à l'ITO (et deux ordres de grandeurs avec le graphène), ces matériaux offrent une possibilité intéressante pouvant satisfaire un certain nombre d'applications pour lesquelles une très basse résistance électrique n'est pas cruciale.

1.1.4 Grilles métalliques

Une alternative crédible aux TCO pour la fabrication d'électrodes transparentes consiste en la réalisation de grilles imprimées possédant des motifs conducteurs les plus fins possibles. Il convient ainsi de pouvoir réaliser un quadrillage avec des lignes conductrices très fines afin d'optimiser au mieux la transmittance du matériau. Par exemple, des bandes d'or de 40 nm d'épaisseur, de 120 nm de large et espacées de 580 nm ont une transmittance moyenne de 81 %, alors qu'un film d'or de la même épaisseur non mis en forme conduit à une transmittance de moins de 7 % [21]. De la même façon de très bons résultats

1. www.unidym.com

ont été obtenus avec des pistes en argent espacées de 500 nm ($6,5 \Omega/\square$ à $T = 91 \%$) comme l'illustre la Figure 1.3 a) [22]. Bien que séduisante, cette technique est confrontée à des limitations technologiques significatives. Le procédé est une approche descendante (« top-down ») qui requiert des procédés de fabrication à très haute résolution.

Plusieurs techniques d'élaboration sont envisageables, dont celle développée récemment en roll-to-roll (au rouleau) par la start-up allemande PolyIC².

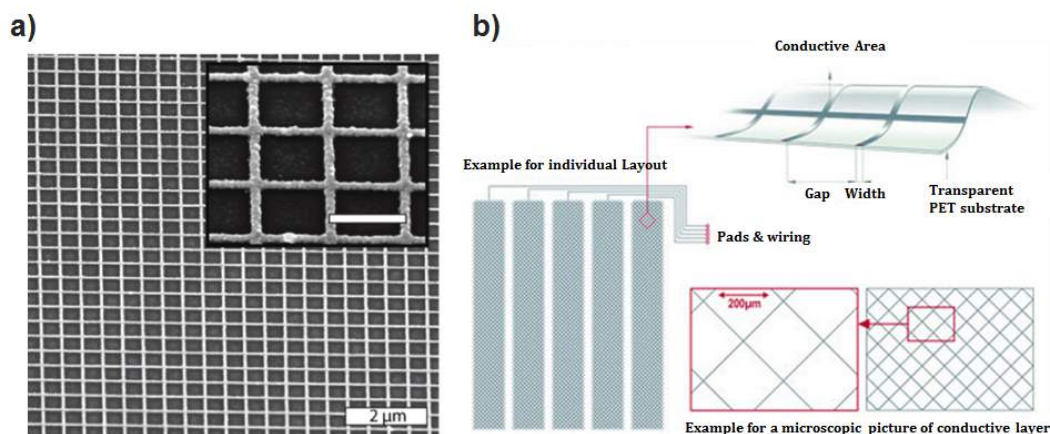


FIGURE 1.3 – a) Cliché MEB de pistes d'argent réalisées en laboratoire par lithographie à faisceau d'électrons. L'échelle de l'encart est 500 nm [22]. b) Grilles métalliques fabriquées en roll-to-roll par la start-up PolyIC.

Les performances mesurées sur ces échantillons dans notre laboratoire ($45 \Omega/\square$ à 90 % de transmittance) démontrent que la technique est performante, mais il est à noter que si cette technique est sans doute pertinente pour des applications telles que les capteurs tactiles, son maillage relativement large (200 µm) la rend sans doute moins adaptée pour des dispositifs de type cellule photovoltaïque (Figure 1.3 b)). En effet, idéalement ceux-ci nécessitent une surface conductrice pleine couche et homogène pour une collecte optimale des charges à l'interface entre le matériau actif et l'électrode.

1.1.5 Nanofils métalliques

La synthèse de nanomatériaux 1D a subi un essor impressionnant durant les deux dernières décennies du fait de leur intérêt certain dans de multiples domaines de recherche. L'histogramme de la Figure 1.4 a été obtenu en entrant les mots clés « Nanowires » et « Transparent » dans la base de données Scopus³. La forte croissance du nombre de publications parues atteste ainsi de l'émergence du sujet.

2. www.polyic.com

3. www.scopus.com

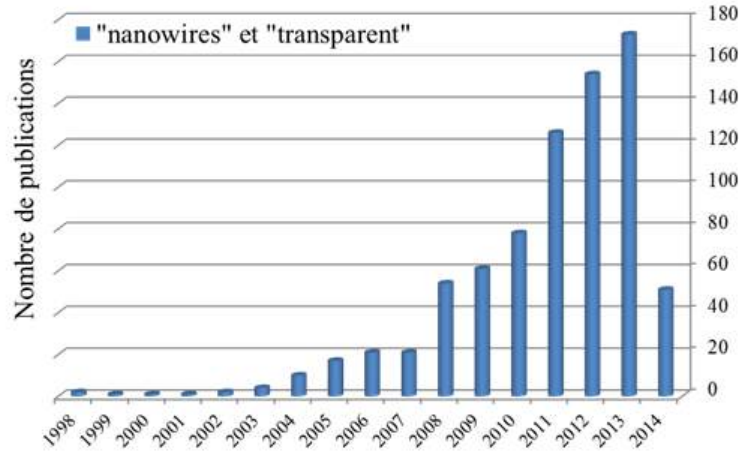


FIGURE 1.4 – Histogramme représentant le nombre de publications référencées (entre 1998 et 2014) avec les mots clés « nanowires » et « transparent » dans la base de données Scopus.

Il existe de nombreux types de nanofils (NF) métalliques ou semi-conducteurs, cependant très peu de nanostructures ont été utilisées pour réaliser des films transparents conducteurs, les principales étant les NF en or [23, 24], cupronikel [25], cuivre [26–29] ou argent [30]. De façon anecdotique, de remarquables performances ($0,36 \Omega/\square$ à $T = 92\%$) ont été obtenues en combinant un réseau aléatoire de nanofils d'argent avec un maillage de pistes de cuivre de taille microscopique [31]. Bien que tous démontrent des propriétés encourageantes en tant que matériaux transparents électriquement actifs, les nanofils d'argent (Ag NF) sont de loin les plus étudiés et ce pour diverses raisons. Tout d'abord l'argent est le métal qui a la plus haute conductivité électrique. De plus, il est relativement simple de synthétiser des Ag NF en grande quantité, ce qui n'est pas le cas pour les autres métaux cités précédemment. L'obtention de nanofils dispersés dans un solvant permet par ailleurs la réalisation de réseaux percolants via divers procédés d'impression souvent peu coûteux et transférables à l'échelle industrielle. Ainsi, plusieurs entreprises proposent à la vente des solutions de Ag NF, les principaux acteurs étant Cambrios (US)⁴, Seashell Technologies (US)⁵ et Blue Nano (US)⁶. Néanmoins, le cuivre apparaît tout de même comme une alternative intéressante puisque qu'il est aussi très conducteur électriquement, tout en étant plus abondant et bien moins coûteux.

Ainsi nous avons vu dans cette première partie que plusieurs alternatives à l'ITO sont possibles, certaines étant même déjà disponibles commercialement. Comme résumé dans le tableau de la Figure 1.5 a) que nous proposons, chacune présente des avantages et des inconvénients qui feront d'elles de bonnes candidates ou non selon l'application visée.

4. www.cambrios.com

5. www.seashelltech.com

6. www.blunanoinc.com

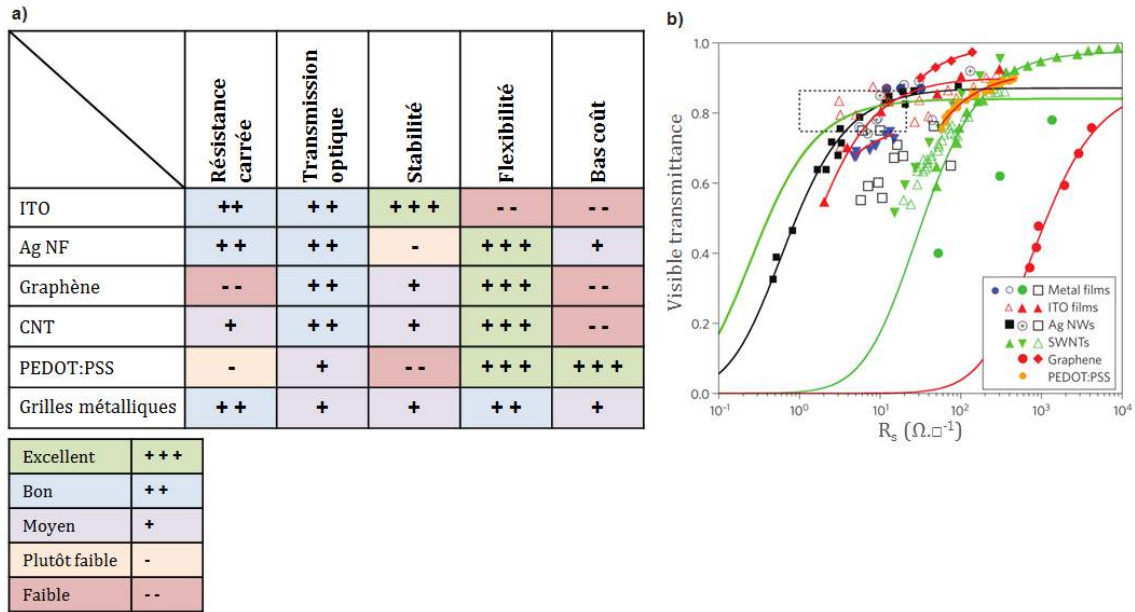


FIGURE 1.5 – a) Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des différents matériaux transparents conducteurs abordés dans ce chapitre. b) Évolution de la transmittance en fonction de la résistance carrée pour l'ITO et ses alternatives. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes continues l'ajustement de certaines courbes ; le rectangle en pointillés noirs situe le couple R_{\square} - T cible pour l'intégration dans la plupart des dispositifs [1].

Les propriétés optoélectroniques restent tout de même le premier critère de sélection et s'avèrent très variables d'un matériau à l'autre. En effet, le graphique de la Figure 1.5 b) présenté dans la revue de Ellmer [1], donne un aperçu des performances des matériaux transparents conducteurs émergents rapportés dans la littérature. Il peut ainsi être noté que des points expérimentaux obtenus avec les nanofils d'argent sont présents dans le carrée en pointillés noirs (qui cible la zone des performances recherchées pour de nombreuses applications), ce qui n'est pas le cas des nanotubes de carbone et encore moins du graphène. Très récemment, la réalisation d'hybrides a été rapportée, en associant les avantages de plusieurs matériaux conducteurs transparents, elle semble aussi être une voie prometteuse pour tendre vers le matériau idéal [32–36].

De part ces diverses raisons, nous avons choisi de retenir les nanofils métalliques. Nous nous sommes donc attachés dans le cadre de cette thèse à réaliser la synthèse de nanofils de cuivre et d'argent, dans l'optique de fabriquer des électrodes transparentes hautement performantes. Dans la suite du manuscrit, nous nous concentrerons donc sur les différents travaux publiés concernant ces deux métaux.

1.2 Synthèses de nanofils d'argent et de cuivre

Les premières publications faisant état de la synthèse de nanofils d'argent et de cuivre, uniquement en tant qu'objet et sans fonctionnalité, datent du début des années 2000, de nombreuses voies ont été explorées, seules seront citées ici les plus pertinentes par rapport au sujet. Ainsi, il a été proposé la synthèse de ces deux types de nanostructures par irradiation ultra-violet [37, 38], par croissance assistée à l'aide de différents types de

membranes poreuses [39–41], par méthodes électrochimiques [42, 43] ou encore par dépôt chimique en phase vapeur [44].

Avec le développement récent des électrodes transparentes flexibles, la fabrication de nanofils métalliques a été particulièrement encouragée. Toutes les méthodes citées précédemment offrent un bon contrôle de la morphologie finale des objets, cependant pour de multiples raisons (faible rendement, coût, complexité du procédé, etc.), elles ne s'avèrent pas compatibles avec une production à l'échelle industrielle.

D'autres voies de synthèse chimique ont donc été développées afin d'obtenir un matériau à partir de procédés de faibles coûts et entièrement réalisés en solution et ne nécessitant aucune étape fortement consommatrice d'énergie. Ainsi, la voie la plus décrite et très souvent retenue pour la synthèse de nanofils d'argent repose sur un procédé polyol. À la fois simple et transposable à plus grande échelle, elle a su s'imposer quasi unanimement depuis ces dix dernières années.

Les nanofils de cuivre, à quelques exceptions près, sont quant à eux généralement fabriqués via une synthèse dite hydrothermale, l'obtention de nano-objets 1D étant possible grâce à l'utilisation d'un autoclave permettant le travail à pression élevée.

1.2.1 Procédé polyol : voie de synthèse principale des nanofils d'argent

Ce procédé, initialement décrit par Fiévet et al. propose une méthode simple de synthèse de particules métalliques via un mécanisme de réduction de sels métalliques par un polyol, généralement l'éthylène glycol [45, 46]. Les métaux nobles cristallisent communément en un réseau cubique très symétrique. Ainsi, afin d'obtenir la croissance de nanofils à partir de solutions isotropiques, un confinement anisotropique doit être appliqué pour engendrer le développement dans une seule direction [47].

1.2.1.1 Mécanisme de croissance

La méthode de fabrication de nanofils d'argent (Ag NF) a initialement été développée par l'équipe de recherche de Xia [48, 49]. L'éthylène glycol réduit le précurseur métallique (très souvent le nitrate d'argent, AgNO_3) en présence de poly(vinylpyrrolidone), dit PVP, et d'un agent nucléant. Le PVP, joue le rôle d'agent encapsulant en permettant le contrôle de la vitesse de croissance des différentes faces des premières nanoparticules d'argent formées (structure moléculaire en Figure 1.6 a)). Le choix quasi unanime de l'éthylène glycol en tant que réducteur repose sur sa capacité à solvater à la fois l' AgNO_3 et le PVP, mais aussi sur son haut point d'ébullition (196 °C) qui permet la réalisation de synthèses à relativement haute température (§ 1.2.1.2).

Bien que beaucoup de progrès aient été faits, le mécanisme de croissance exact des Ag NF est complexe et le déroulement de chaque étape reste peu clair. Tout d'abord l'éthylène glycol réduit les ions Ag^+ en atomes d'Ag, induisant de ce fait la germination puis la croissance de nanostructures d'argent en solution. La synthèse de nanofils comporte donc trois étapes distinctes : la nucléation, l'évolution des nucléi en germes stables et la croissance des germes en nanocristaux. Dans chacune de ces étapes les phénomènes d'addition atomique et de formation d'agrégats sont essentiellement gouvernés par des mécanismes de diffusion et de minimisation d'énergie de surface [50].

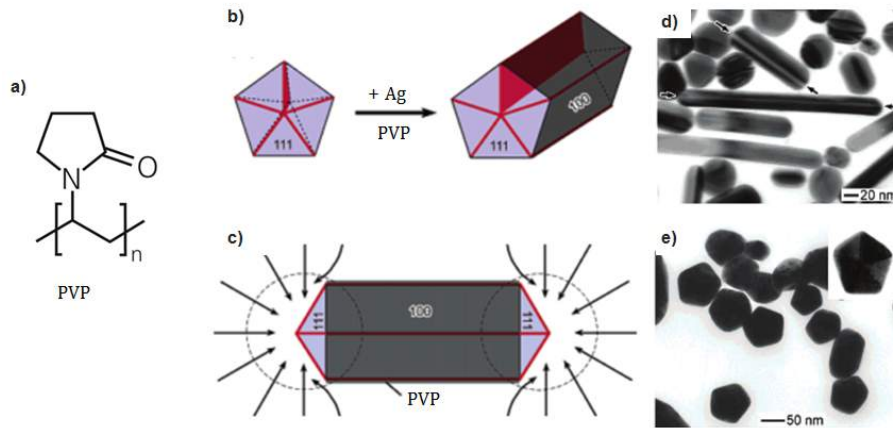


FIGURE 1.6 – a) Formule chimique du PVP. Proposition d'un mécanisme de croissance des nanofils d'argent. b) Évolution d'une particule d'argent à macles multiples (PMM) en nanobâtonnet (NB) grâce au confinement des 5 plans maclés et avec l'aide du PVP. Les extrémités du NB sont alors constituées des faces $\{111\}$ alors que les faces latérales sont de type $\{100\}$. La forte interaction entre le PVP et les faces $\{100\}$ est indiquée par la couleur grise foncée, et les faibles interactions avec les faces $\{111\}$ par la couleur bleue claire. Les lignes rouges représentent les macles, sites actifs pour l'addition d'atomes d'argent. Le plan dessiné en rouge montre l'un des 5 plans qui peut permettre le confinement interne et l'évolution de la PMM en NB. c) Illustration de la diffusion des atomes d'argent vers les deux extrémités du NB, les côtés étant passivés par le PVP. Ce dessin montre une projection perpendiculaire de l'une des 5 faces du NB. Les flèches indiquent les flux de diffusion des atomes d'argent. Clichés TEM d) des nanostructures formées au début du procédé de croissance des nanofils e) d'une coupe transversale de Ag NF [47].

En modifiant la thermodynamique et la cinétique de chacune de ces étapes, il est possible de contrôler la forme des nanocristaux synthétisés. L'équipe de Xia a publié de nombreux travaux sur les mécanismes de croissance entrant en jeu lors de la synthèse des nanofils d'argent [48, 51, 52]. Selon eux, les nanofils sont issus de particules multi-maclées (PMM) comme schématisées en Figure 1.6 b).

Parmi les différentes structures de germes (monocristal, simple macle ou macles multiples), les décaèdres à macles multiples sont les germes les plus stables thermodynamiquement puisqu'ils sont constitués par les faces de plus faibles énergies, les faces $\{111\}$. Cependant, en présentant plusieurs macles ces particules s'avèrent aussi les plus réactives. Ces défauts cristallins, synonymes de fortes contraintes, font des faces $\{111\}$ des sites plus réactifs à la déposition d'atomes d'argent, entraînant de ce fait une croissance longitudinale (Figure 1.6 c)). Cette différence de contrainte entre les extrémités et le corps du nanofils a été mise en valeur par Sun et al [53]. Ainsi, dans des conditions précises, les germes évoluent de PMM en nanobâtonnets (NB) puis en nanofils. Le cliché TEM en Figure 1.6 d) montre différentes nanostructures observées au début de synthèse. De nombreux auteurs s'accordent pour dire que les nanofils d'argent sont constitués d'un assemblage de cinq sous-unités monocristallines, séparées par les plans miroirs $\{111\}$ comme l'illustre le cliché TEM d'une coupe transversale de Ag NF présentant une forme pentagonale (Figure 1.6 e)) [47, 54].

Ainsi, comme la structure des germes formés initialement a un rôle très important sur la morphologie du matériau final, différentes approches ont été explorées afin de favoriser la présence des PMM. L'addition de particules jouant le rôle de germes peut modifier

le procédé de nucléation. En effet, des études décrivent l'impact sur la croissance des Ag NF de différents agents nucléants, soit sous leur forme pure, soit combinés à des sels [46,49,55–57]. Généralement, les dérivés chlorés et tout particulièrement le chlorure de sodium (NaCl) sont choisis. Il a été montré que l'addition de NaCl conduit à la formation de nanocristallites de chlorure d'argent, AgCl, réduisant de ce fait la concentration en ions Ag^+ libres en solution lors de la formation initiale des germes. Ces conditions lentes de réaction favorisent la formation des PMM.

Il a aussi été souligné que l'addition de traces de sels pouvait engendrer une gravure oxydante sélective contrôlant la structure et la population des germes. Des nanocubes ou des nanofils d'argent peuvent être obtenus simplement en modifiant la quantité de sels [58–61]. Ces paramètres sont déterminants pour la fabrication de nanostructures d'Ag 1D.

Par ailleurs, pour expliquer la croissance longitudinale, le PVP est aussi souvent décrit comme agissant conjointement à la présence de défauts cristallins. En effet, le PVP joue aussi un rôle clé dans le mécanisme de croissance : initialement utilisé afin d'éviter l'aggrégation des nanoparticules, il s'est avéré être aussi un agent contrôlant la structure des nano-objets formés. Plus précisément, il se lie préférentiellement aux faces $\{100\}$ de la nanoparticule d'argent du fait d'une forte interaction entre les atomes d'argent en surface et les atomes d'oxygène du groupement carbonyle du PVP [57,62,63]. En ne passant que les faces $\{100\}$ du nanobâtonnet, le PVP contribue lui aussi à la forte réactivité des extrémités de la nanostructure. Selon Wiley et al., ces liaisons préférentielles pourraient provenir de la différence de densité atomique surfacique, $1,20 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$ contre $1,38 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$ pour les plans $\{100\}$ et $\{111\}$ respectivement [52].

Des essais réalisés avec d'autres polymères tels que le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) ou l'alcool polyvinylique (PVA) n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants [49].

1.2.1.2 Influence des paramètres expérimentaux

De façon générale les synthèses de nanostructures sont délicates à maîtriser et de nombreux paramètres doivent être parfaitement contrôlés. Une récente étude paramétrique donne des détails sur les effets de la température, du temps d'injection, du ratio molaire PVP:AgNO₃, de la quantité de NaCl ou encore de la vitesse d'agitation [64]. Chacun de ces paramètres est important, et pour certains d'entre eux, un léger changement peut se traduire par une modification radicale de la taille et de la forme des nanostructures obtenues. Il est aussi important de souligner que la qualité des réactifs chimiques utilisés est à considérer, en particulier la pureté de l'éthylène glycol [16].

Pour illustrer l'influence de ces paramètres, prenons deux exemples :

✧ La concentration en PVP :

La morphologie et le facteur de forme des nanofils sont très dépendants du ratio molaire entre PVP et AgNO₃. En effet, si la quantité de PVP est insuffisante, les faces $\{100\}$ du germe à macles multiples ne sont pas parfaitement passivées et la croissance de la nanostructure se fait à la fois de façon latérale et longitudinale. À l'inverse, l'excès de molécules de PVP (à masse moléculaire équivalente) couvre toute la surface de la particule d'Ag, incluant même celles normalement laissées actives. Cela empêche la croissance anisotrope des Ag NF, ce qui se traduit donc par l'obtention de nanoparticules (NP) sphériques

uniquement [47, 64–66]. Un ratio optimum est donc à trouver. La masse molaire du PVP a aussi été considérée par certaines équipes : de la même façon un degré de polymérisation (longueur moyenne des chaînes du polymère) trop faible entraîne aussi la formation de nombreuses NP comme le montrent les clichés MEB de la Figure 1.7 [49, 67, 68].

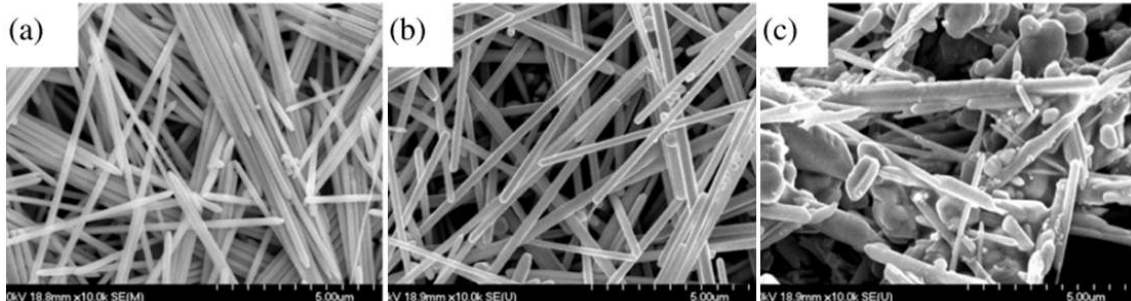


FIGURE 1.7 – Clichés MEB de Ag NF synthétisés en présence de PVP de degré de polymérisation (\overline{DP}_n) variable (a) $\overline{DP}_n = 3240$; (b) $\overline{DP}_n = 360$; $\overline{DP}_n = 70$ [68].

□ La température de réaction :

La température joue aussi un rôle critique dans l'obtention de Ag NF de tailles homogènes. En effet, il a été remarqué qu'en dessous de 100 °C aucun nanofil n'est formé [64]. Selon Sun et al., à basse température, l'énergie thermique n'est probablement pas suffisante pour activer la formation des faces spécifiques permettant la croissance anisotrope des nanofils [47, 49]. Par conséquent, seules des nanoparticules sont synthétisées. Entre 130 °C, et 150 °C, des nanobâtonnets et des nanofils de faible facteur de forme sont observés. La croissance des nano-objets est plus rapide avec l'augmentation de température du fait de l'accroissement du pouvoir réducteur de l'éthylène glycol [16]. À partir de 170 °C, l'énergie thermique semble suffisante pour permettre la formation de PMM conduisant à une grande quantité de Ag NF.

Malgré les nombreuses études réalisées pour optimiser le procédé de synthèse des nanofils d'argent, le produit obtenu directement après réaction contient des nanofils mais aussi de nombreux sous-produits, tels que des nanoparticules, systématiquement présents. Une étape de purification est donc nécessaire.

1.2.1.3 Méthodes de purification et morphologie des nanostructures

La solution brute obtenue après synthèse est un mélange de nanostructures dans un solvant organique. Pour enlever en grande partie l'éthylène glycol et l'excès de PVP, de nombreux lavages à l'acétone sont généralement effectués. Ces étapes de centrifugation permettent aussi la séparation des NP des NF. Selon les différents groupes de recherche, les paramètres de centrifugation sont variables, de 20 min à 2000 tr/min [49, 56, 65], 6000 tr/min [64] ou 8000 tr/min [69], à 10 min à 16000 tr/min [61]. La plupart du temps le produit est ensuite re-dispersé dans un autre solvant tel que l'eau [61, 64, 69–71], l'éthanol [56, 64] ou le méthanol [67] pour être à nouveau lavé. La filtration est une méthode ayant aussi été décrite pour purifier la solution obtenue, soit par passage à travers une membrane en polycarbonate de pores de 0,8 μm [57, 62] soit à travers un filtre en verre fritté de taille de pores variant entre 5 et 40 μm [72, 73]. Bien que moins commune, la filtration tangentielle est aussi une possibilité [74]. Quelle que soit la méthode choisie,

ces étapes sont généralement très consommatrices en solvant et en temps de manipulation.

De façon générale, les Ag NF ont des diamètres compris entre 20 et 100 nm et des longueurs variables selon les méthodes de synthèse (2 - 30 μm), ceci correspondant à des facteurs de forme compris entre 50 et 500. Afin de réaliser des réseaux percolants mettant en œuvre moins de nanofils, la tendance est au développement de nouveaux procédés qui permettent la synthèse de NF de très grandes longueurs. Ainsi, Lee et al. ont rapporté la fabrication de Ag NF de 300 μm de long (diamètres inférieurs à 150 nm) grâce à une méthode reposant sur des étapes de croissance multiples [75]. La Figure 1.8 illustre l'augmentation de la longueur de ces objets par rapport à celle des Ag NF obtenus via des méthodes de synthèse classique. Très récemment, l'équipe de Suganuma [76], en diminuant de façon drastique la vitesse d'agitation de la réaction, a synthétisé avec succès de longs nanofils (20 - 100 μm) en une seule et unique étape réalisée à seulement 110 °C, température bien au-deçà des valeurs minimales décrites dans les études paramétriques antérieures [47, 64].

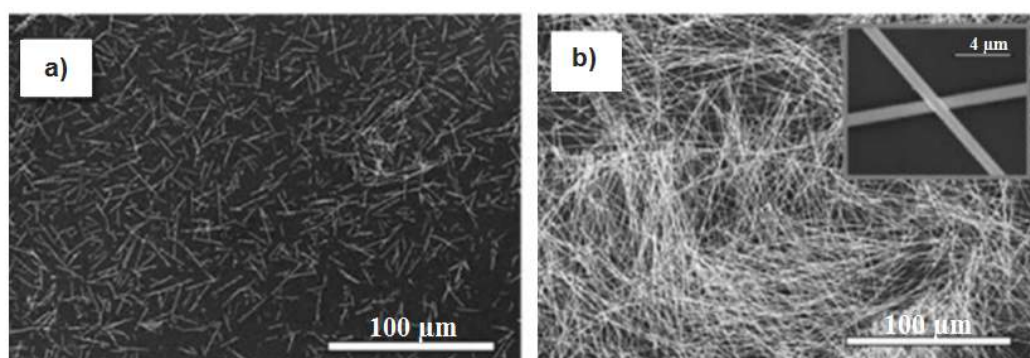


FIGURE 1.8 – Clichés MEB de Ag NF synthétisés selon deux voies de synthèse différentes : a) longueur moyenne = 4 - 10 μm selon Coskun et al. [64] ; b) longueur moyenne = 120 μm selon Lee et al. [75].

Le nombre de publications concernant la synthèse de nanofils d'argent en solution a graduellement augmenté depuis les premières recherches décrites par Sun et al. en 2002 [48, 49, 65]. Bien que les nombreux paramètres réactionnels aient été modulés pour comprendre au mieux les mécanismes complexes de croissance entrant en jeu, l'optimisation du procédé de synthèse suscite encore beaucoup d'intérêts aujourd'hui. Cette section donne uniquement un aperçu des facteurs pouvant influencer les produits finaux de réaction et souligne la difficulté des synthèses de matériaux à l'échelle nanométrique.

1.2.2 Procédés hydrothermal et solvothermal : synthèse de nanofils de cuivre

Cette partie sera moins conséquente que celle dédiée à la synthèse des Ag NF car moins d'études ont été rapportées (la communauté scientifique travaillant sur le domaine est plus restreinte).

La synthèse hydrothermale est réalisée dans un autoclave. Cette méthode simple permet l'obtention de nanofils de cuivre (Cu NF) via un procédé de croissance similaire à ce que nous avons vu lors du descriptif du procédé polyol. Pour résumer, le précurseur métallique est réduit en présence d'un agent encapsulant permettant ainsi la croissance

unidimensionnelle. La synthèse solvothermale ne diffère de la synthèse hydrothermale que par l'utilisation de solvants non aqueux pour la première.

L'équipe de Qian, en 2003, a fabriqué des Cu NF de 10 μm de longueur par voie hydrothermale grâce à la réduction de complexes Cu^{II} –glycérol par le phosphite (HPO_3^{2-}) en présence de dodécylbenzènesulfonate de sodium (SBDS), surfactant couramment utilisé pour la dispersion des nanotubes de carbone mais peu commun en tant qu'acteur aidant la croissance de nano-objets [77]. Peu d'années plus tard, Zhang et al. ont synthétisé des nanofils de façon tout à fait différente, en utilisant l'acide ascorbique en tant que réducteur et le PVP en tant qu'agent passivant [78]. Dans le même temps, Shi et al. via l'utilisation d'octadécylamine (ODA) ont réalisé une avancée importante en démontrant la fabrication de Cu NF de très grandes dimensions (plusieurs centaines de micromètres de long) en une simple et unique étape. L'autre avantage de cette méthode de synthèse est la réduction du nombre de réactifs nécessaires puisque l'octadécylamine joue à la fois le rôle de réducteur et d'agent encapsulant. Par la suite, bien que cette méthode de synthèse ait été adoptée par plusieurs équipes [79,80], bon nombre d'autres procédures ont été rapportées. En effet, d'autres composés aminés sont utilisés comme agent encapsulant tels que l'hexadécylamine (HDA) [81,82], le 9-octadecenylamine [83] ou le tétradécylamine (TDA) [84]. Quand l'amine ne joue pas le rôle de réducteur et d'agent encapsulant, le choix du réducteur est aussi variable selon les équipes, à la place de l'acide ascorbique, le glucose est très souvent préféré [81,82,84,85].

Quoique plus rare, la synthèse des Cu NF via un procédé solvothermal dans lequel l'éthylène glycol joue le rôle de solvant et réducteur en présence de PVP, a aussi été décrite et permet l'obtention de nanofils de diamètres et de longueurs compris respectivement entre 30 - 50 nm et 5 - 20 μm [85].

Si la synthèse en autoclave est sans aucun doute la voie la plus communément choisie, certaines équipes parviennent toutefois à obtenir des nanofils de cuivre par réaction en solution, sans l'aide de pression élevée. Zeng et ses collaborateurs ont développé une méthode simple et rapide où des Cu NF sont obtenus après réduction du nitrate de cuivre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, par l'hydrazine en présence d'éthylènediamine (EDA) [86]. Cette méthode a été récemment modifiée par l'équipe de Wiley afin d'améliorer la reproductibilité du procédé et de diminuer la taille des diamètres tout en augmentant la longueur des nanofils (de 90 nm à 52 nm et de 10 à 20 μm respectivement) [26]. L'hydrazine est un composé toxique, sa présence dans les protocoles de synthèse cherche toutefois à être évitée.

De la même façon, l'équipe de Xia [87] a repris le protocole initialement décrit par Mohl et al. [81] en respectant exactement les mêmes proportions mais en réalisant la synthèse en ballon et non plus en autoclave. Bien que plus lente, la réaction permet l'obtention de Cu NF plus fins (25 nm contre 60 nm) et plus longs (plusieurs centaines de micromètres contre seulement une dizaine).

Les nanofils de cuivre, de par leur morphologie, diffèrent de ceux d'argent. En effet, de façon générale les Ag NF présentent des longueurs de quelques dizaines de micromètres, alors qu'il est rapporté par de nombreuses équipes la synthèse de Cu NF de plusieurs centaines de micromètres et atteignant même parfois le millimètre [29,88]. Les diamètres varient selon les procédés de synthèse et sont généralement inférieurs à 100 nm. Guo et al. ont récemment fait état de Cu NF quelque peu différents puisque les diamètres sont en moyenne d'uniquement 16 nm pour des longueurs moyennes de 40 μm [83]. Bien que non soulignée par les auteurs, la grande distinction entre la synthèse de nanofils d'argent et de

cuivre réside dans la formation de sous-produits. En effet, comme il peut l'être remarqué sur les clichés MEB de la Figure 1.9, des particules de très grosses tailles sont présentes avec les Cu NF, ce qui est aussi le cas dans la majeure partie des clichés MEB contenus dans les publications. Bien sûr des nanoparticules de tailles et formes variables sont aussi systématiquement synthétisées avec les Ag NF, mais leurs dimensions semblent de loin inférieures à ce qui est observé avec les Cu NF.

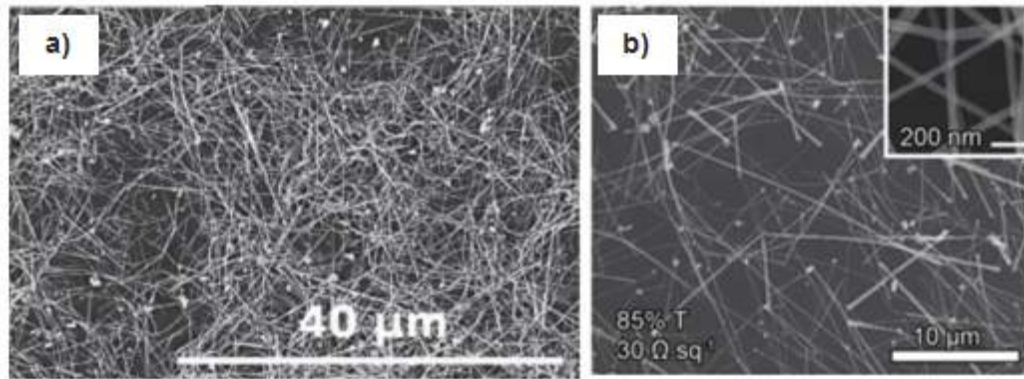


FIGURE 1.9 – Clichés MEB de Cu NF synthétisés selon deux voies de synthèse différentes : a) en autoclave (large distribution en longueur = de 10 à plusieurs 100 μm) [82] ; b) en ballon (longueur moyenne = $20 \pm 5 \mu\text{m}$) [26].

Les synthèses de nanofils d'argent ou de cuivre sont donc à présent maîtrisées par de nombreuses équipes de recherche, le passage vers l'échelle industrielle a même été réussi avec succès puisque plusieurs entreprises proposent la vente de nanofils d'argent dispersés en solution, les principaux acteurs étant Cambrios, Seashell Technology ou encore Blue Nano. Il reste tout de même des efforts à faire pour maîtriser le passage vers une production de masse, notamment un travail sur la minimisation des coûts (rendement de synthèse, formation de sous-produits, etc.). Des nano-objets avec de tels facteurs de forme présentent idéalement l'avantage de permettre le transport électronique sur de grandes distances tout en garantissant des espaces pour la transmission de la lumière, ce qui les rend parfaitement compatibles avec la réalisation d'électrodes transparentes de hautes performances.

1.3 Élaboration et propriétés des électrodes transparentes flexibles

Synthétiser les nanofils métalliques via des procédés en voie chimique, comme décrit précédemment, offre la possibilité de les obtenir en suspension dans un solvant. Ainsi, de nombreuses méthodes d'impression en solution sont envisageables, la plupart étant des procédés à bas coût, grande surface et basse température qui présentent donc l'avantage d'être compatibles pour de nombreux types de substrats (verre, polymère, papier, etc.).

1.3.1 Procédés d'impression de réseaux bidimensionnels

Pour être transférable à l'échelle industrielle, la réalisation de réseaux percolants de nanofils métalliques doit pouvoir être faite sur de grande surface. Le schéma de la Fi-

Figure 1.10 a) présente plusieurs méthodes de dépôt classiquement utilisées pour l'impression de solutions, chacune présentant des avantages et des inconvénients.

Le dépôt à la tournette est une option rapide et peu onéreuse, bien que la possible orientation préférentielle des nanofils puisse limiter les performances des électrodes [89,90]. Les techniques d'impression type sérigraphie [91,92] ou enduction assistée par une barre de Meyer [26,93,94], quoique très simples et peu restrictives sur les dimensions accessibles, nécessitent toutefois une formulation préalable des encres avec des matières présentant une certaine viscosité.

La méthode la plus prometteuse à l'heure actuelle semble être le dépôt de solution par nébulisation (ou spray) qui présente de multiples avantages : outre la distribution homogène des nanofils sur de grande surface, elle offre la possibilité de localiser le dépôt via l'utilisation de masque et ce sans restriction particulière quant au type de substrat [72,73,82,95]. D'autre part, le déplacement de la tête de nébulisation en x, y et z rendrait même possible l'impression de dépôts conformables en 3D. Cependant, la perte de matière liée à ce type de méthode de dépôt reste un paramètre à optimiser.

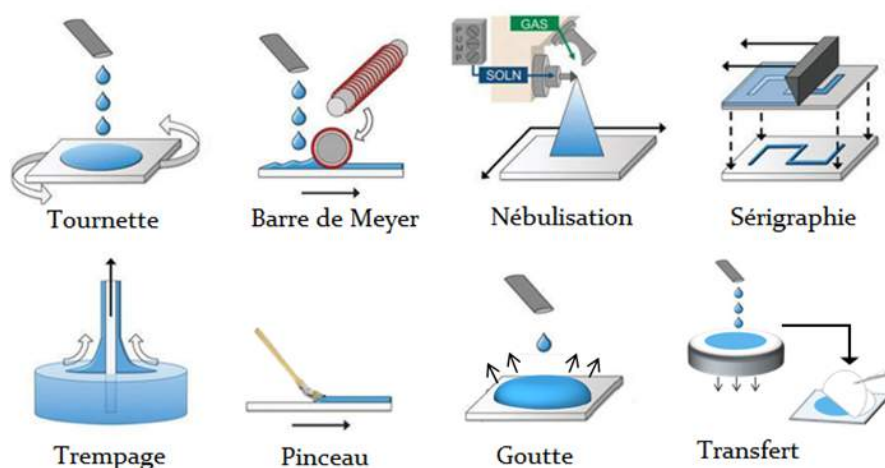


FIGURE 1.10 – Schémas des méthodes d'impression par voie liquide. Figure complétée d'après celle de [96].

D'autres méthodes d'impression en voie liquide sont toutefois possibles, citons par exemple les dépôts au pinceau [97,98], à la goutte [99,100], par trempage [101] ou encore par transfert après filtration sous vide [83,102]. Une autre technique souvent rapportée est la réalisation de tampon, via l'utilisation de polydiméthylsiloxane (PDMS), qui permet de faciliter le transfert, de façon localisée ou non, vers le substrat d'intérêt (possibilité d'obtenir un dépôt avec un motif défini) [36,103,104]. Ces techniques ne sont toutefois pas compatibles avec les procédés d'impression au déroulé (communément appelés « Roll to Roll ») pour une production industrielle en ligne.

Les besoins sont comme toujours dépendants de l'application visée, toutefois certaines techniques s'avèrent tout de même plus adaptées, comme c'est le cas du spray, qui présente les avantages cités précédemment comme notamment la localisation du dépôt, étape parfois incontournable. En laboratoire, les dimensions des électrodes réalisées sont souvent inférieures à $10 \times 10 \text{ cm}^2$, toutefois comme le montre les photographies de la Figure 1.11, le dépôt sur de très grande surface a aussi été rapporté, laissant supposer un transfert possible vers l'industrialisation.



FIGURE 1.11 – Électrode transparente grande surface ($100 \times 50 \text{ cm}^2$) réalisée par dépôt par spray. En encart à droite : une photographie d'un rouleau de film PET couvert par un hybride oxyde de graphène - Ag NF [35].

1.3.2 Post-traitements nécessaires à l'amélioration de la conductivité électrique du réseau

Les électrodes à base de nanofils, que ce soit d'argent ou de cuivre et tous types de procédés d'impression confondus, ne sont généralement que très peu conductrices juste après dépôt des objets. La conduction électrique du réseau dépend de nombreux paramètres, comme détaillé dans la suite du manuscrit, l'un des plus influents étant la résistance de contact entre les nanofils du réseau. Ainsi, tout espace vertical entre les objets ou tout résidu de polymère isolant aura une influence sur la valeur de résistance carrée mesurée. Pour remédier à cette perte de conductivité, différents post-traitements ont été développés, le plus courant étant le recuit thermique qui permet à la fois la dégradation du polymère et la soudure des jonctions [83, 101, 103, 105]. D'autres méthodes efficaces ont aussi été proposées pour améliorer les résistances de contact, telles que l'application d'une forte pression [100, 106], le frittage laser [107–109], le recuit électrique [110], l'encapsulation [32, 111, 112] ou encore le traitement par plasma oxydant [26, 35]. Le choix de la technique de dépôt et du niveau de purification apparaissent également comme étant des paramètres d'influence [73].

Notons que la plupart des post-traitements en température sont peu compatibles avec l'utilisation de substrat polymère ou avec la réalisation de dispositifs flexibles de grande surface uniquement via des étapes en solution et peu énergivores.

1.3.3 Propriétés intrinsèques des électrodes

1.3.3.1 Propriétés optiques remarquables des électrodes à nanofils

La transparence des électrodes est, avec la conductivité électrique, un critère de sélection pour une électrode à haute performance. La transmittance d'un film de nanofils est directement liée à la quantité d'objets déposés et son évolution en fonction du pourcentage de zone recouverte démontre un caractère linéaire, comme l'illustrent les deux graphiques de la Figure 1.12 [16, 113]. Notons que les réseaux aléatoires de nanofils sont transparents dans tout le domaine du visible, ce qui n'est pas le cas d'une couche massive d'argent, même d'une épaisseur de 35 nm (en a). Idéalement, la transmittance d'une électrode pourrait être estimée simplement par différence entre sa surface totale et la surface recouverte par les NF. En réalité, le diamètre des nanofils, leur chevauchement, de même que la taille des espaces vides, sont autant de facteurs ayant des interactions avec la lumière incidente ;

modifiant ainsi les propriétés de transparence globale de l'électrode [16, 114].

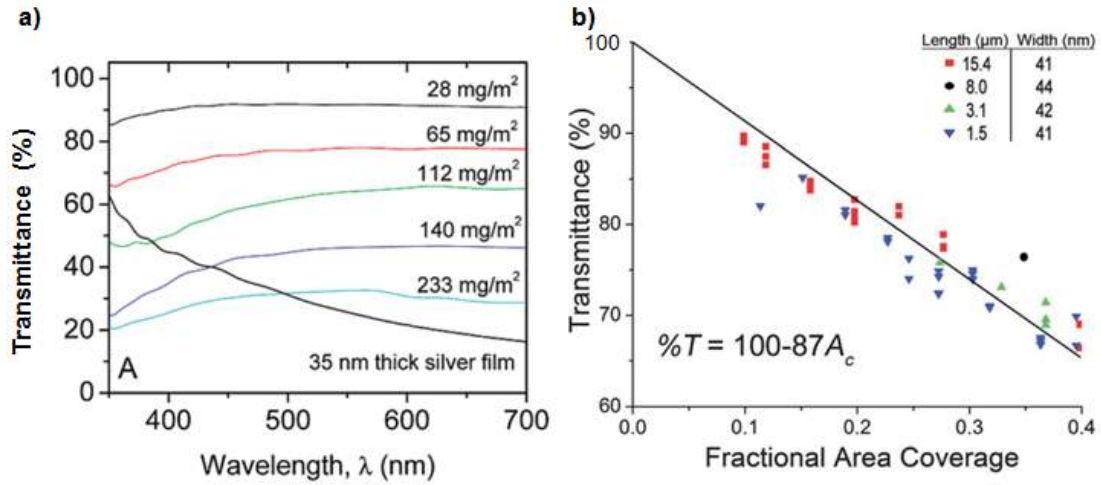


FIGURE 1.12 – a) Évolution de la transmittance des électrodes en fonction de la longueur d'onde pour différentes quantités de Ag NF en surface [113]. b) Évolution linéaire de la transmittance en fonction de la fraction de zone recouverte pour différentes longueurs de nanofils d'Ag [16].

Ces mêmes paramètres conduisent aussi à la diffusion de la lumière, un phénomène connu sous le nom de haze. Cette grandeur représente le ratio de la quantité de lumière transmise diffuse T_{Diff} sur la quantité de lumière transmise totale T_{Tot} , comme décrit par la relation suivante :

$$Haze = \frac{T_{Diff}}{T_{Tot}} \quad (1.1)$$

Notons que de ces deux grandeurs il peut être déduit la transmittance dite spéculaire (T_{Spec}) qui représente la quantité de lumière transmise non déviée :

$$T_{Tot} = T_{Spec} + T_{Diff} \quad (1.2)$$

Comme détaillé en Annexe C (p. 189), un équipement plus complexe, muni d'une sphère d'intégration est nécessaire pour mesurer la transmittance totale, le distinguer avec la transmittance spéculaire est toutefois rarement précisé dans la littérature.

Ainsi, la valeur du haze des électrodes peut être très variable puisqu'il a été démontré que la morphologie des nanofils a un impact direct sur ce facteur, et tout particulièrement leur diamètre. En effet, Preston et al. ont récemment montré, en accord avec la simulation, que plus le diamètre des nanofils d'argent est grand, plus la quantité de lumière diffuse est importante. Ainsi, pour des longueurs d'objet similaires, la diminution du diamètre de 150 nm à 60 nm entraîne directement une diminution du facteur haze des électrodes de 30 % à 12 %, à transmittances équivalentes (respectivement $T = 75\%$ et 78%) comme le montre la Figure 1.13 a) [115].

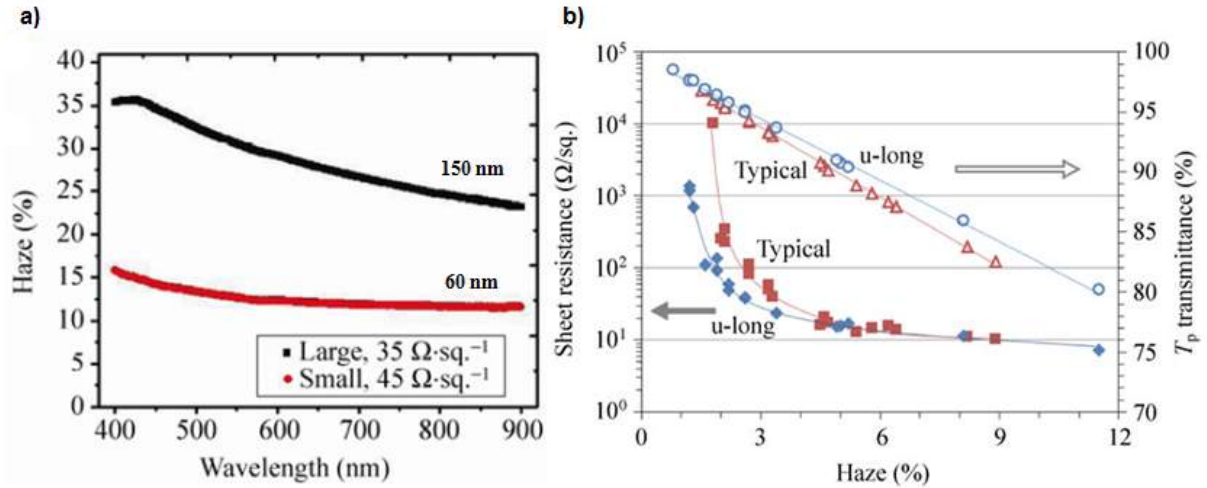


FIGURE 1.13 – Variation du haze des électrodes à base de Ag NF selon a) le diamètre des nanofils [115], b) la longueur des nanofils [76]. Typical : longueur moyenne = 11 μm ; U-long : longueur moyenne = 44 μm .

Par ailleurs, le facteur haze évolue linéairement avec la transmittance de l'électrode (directement corrélée à la quantité de matière), quelles que soient les dimensions des objets [72, 114, 116]. Araki et al. ont confirmé ces observations, en précisant que bien que la longueur des nanofils ne soit pas en soi un critère d'influence, de très longues nanostructures (en moyenne de 44 μm dont quelques uns (2 %) entre 100 et 230 μm) permettent l'obtention de réseaux conducteurs extrêmement perméables à la lumière (24 et 109 Ω/\square à $T = 94\%$ et 97% respectivement). De telles performances optoélectroniques ne sont pas envisageables avec des objets plus courts car la densité de nanofils nécessaire pour atteindre de tels niveaux de conduction se traduit par une plus faible transmittance optique (Figure 1.13 b)). Ainsi, du fait de l'extrême longueur de ces nanofils, la quantité peu importante de matière nécessaire à la percolation permet l'obtention de facteur haze faible (3,4 % et 1,6 % à $T = 94\%$ et 97% respectivement) [76].

En fonction des dimensions des nanofils d'argent synthétisés et de la quantité de matière déposée, des valeurs de haze très variables ont ainsi été annoncées, de 1,2 % à 30 % [72, 76, 93, 115, 116]. Bien que non décrites actuellement, les propriétés de diffusion de la lumière des nanofils de cuivre, devraient suivre les mêmes tendances. Ainsi, l'utilisation des nanofils métalliques présente l'avantage de pouvoir adapter la quantité de lumière diffusée par l'électrode en fonction de la nature du réseau, cette caractéristique s'avère être un point clé pour la réalisation de dispositifs performants (§ 1.4.3).

Un autre aspect motivant les recherches sur les nanofils métalliques est la transparence des dépôts sur une plage de longueurs d'onde étendue et particulièrement dans le proche infra-rouge (PIR). En effet, les couches continues de matériaux telles que celles d'ITO, d'AZO ou de PEDOT:PSS voient leur transmittance diminuée de façon drastique au-delà de 1000 nm, comme illustré en Figure 1.14. Les réseaux aléatoires de nano-objets, tels que les nanotubes de carbone et les nanofils métalliques ne présentent pas cette particularité et conservent un profil optique similaire à celui du spectre dans le visible [26, 30].

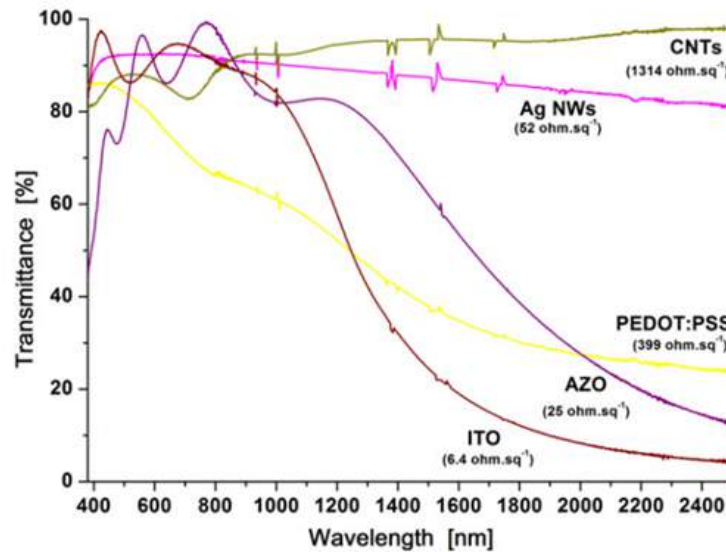


FIGURE 1.14 – Spectres de transmittance sur une plage étendue de longueurs d'onde pour différents matériaux conducteurs transparents [30].

Cette caractéristique fait donc de ces matériaux de bons candidats à la réalisation d'applications nécessitant l'utilisation d'une couche conductrice transparente dans l'IR. Notons que de par la nature métallique de ces nanostructures, la lumière qui n'est pas transmise est principalement réfléchiée par les nanofils eux-mêmes. La réflectance est cependant bien inférieure à ce qu'elle serait pour un film mince continu, puisque nous parlons ici d'un mélange nano-objets - air.

Pour cette même raison, la détermination de l'indice de réfraction du réseau de nanofils est difficile comme le montre l'absence de littérature à ce propos. À notre connaissance, seuls Khanarian et al. sont parvenus à déterminer la valeur des indices de réfraction réel (n) et imaginaire (k) d'un composite Ag NF - polymère. Les résultats expérimentaux en bon accord avec ceux obtenus par calcul théorique (théorie de Van de Hulst) conduisent typiquement pour un composite comportant 20 % en masse de Ag NF, à des indices n et k respectivement de 1,525 et 0,045 à 590 nm [114].

1.3.3.2 Propriétés électriques

Comme pour les caractéristiques optiques, les propriétés de conduction d'un réseau aléatoire de nanofils métalliques dépendent de multiples facteurs, l'un des principaux étant la morphologie des objets (longueur et diamètre). En effet, plusieurs études de simulations, validées expérimentalement, ont montré que le seuil de percolation du réseau est directement lié à la longueur des nanofils. Dans un espace donné, plus les nanostructures seront longues, moins leur nombre devra être important pour réaliser des chemins percolants [16, 117–119]. Bien que l'orientation des nanofils détermine le nombre d'interconnexions nécessaires à la réalisation d'un réseau percolant, le nombre minimal de nanofils est lui défini par la longueur des objets comme le montre la Figure 1.15 a) [118].

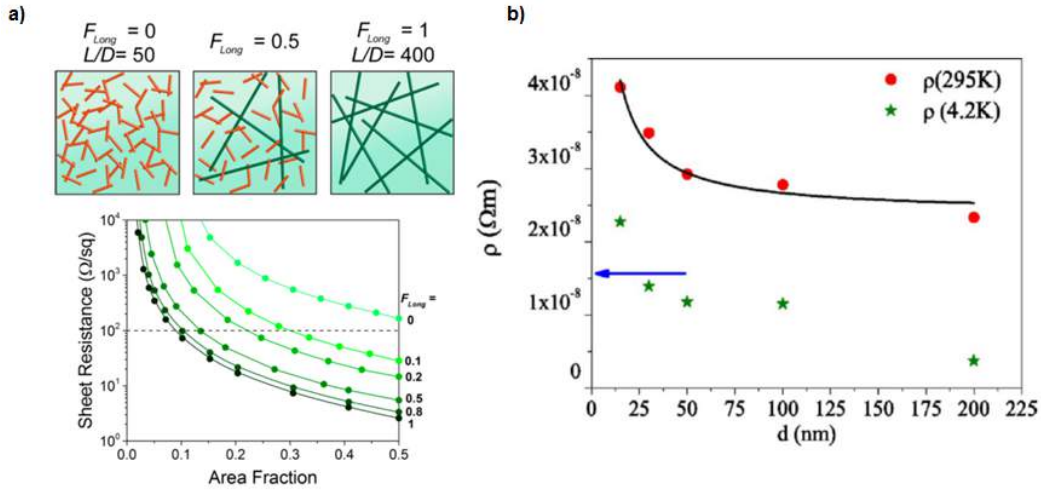


FIGURE 1.15 – a) Simulation numérique représentant l'évolution de la résistance carrée en fonction de la surface recouverte (AF) par des nanofils de diamètre identique ($D = 50$ nm) mais de longueurs variables : $L = 2,5$ ou $20 \mu m$ soit des rapports L/D de 50 et 400 respectivement. L'influence de la proportion de nanofils de grande longueur est définie comme $F_{long} = AF_{long} / (AF_{court} + AF_{long})$ [118]. b) Évolution de la résistivité de Ag NF à 295 K et 4,2 K en fonction du diamètre des nanofils. La flèche bleue indique la résistivité de l'argent massif, à savoir $1,629 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ [120].

D'autre part, la diminution du diamètre des nanofils entraîne aussi une baisse de la conductivité électrique du réseau. Bid et al. ont attribué ce phénomène à l'augmentation de résistance à l'échelle même de la nanostructure. En effet, en s'approchant de la valeur du libre parcours moyen des électrons dans le matériau brut, la réduction du diamètre des objets cause une augmentation de la diffusion des électrons par la surface. La diminution du libre parcours moyen des électrons induite se traduit donc par une augmentation de la résistivité des nanofils pour des diamètres inférieurs à 50 nm (Figure 1.15 b)) [120]. La diminution des diamètres en deçà de cette valeur ne présente donc aucun intérêt.

Il est facilement compréhensible avec ces observations qu'au-delà de la dimension des nanofils, la densité de dépôt joue un rôle crucial dans les propriétés de conduction du réseau. En effet, l'augmentation du nombre de nanofils, et donc de connexions, entraîne la baisse de la résistance électrique, mais qui est cependant associée à une diminution de transmittance [16, 119].

Outre la morphologie et la densité de nanofils, la résistance de contact aux jonctions est aussi un paramètre important (valeurs rapportées très hétérogènes : 2 kΩ - 1 GΩ) [93, 118]. Sa valeur expérimentale est très dépendante de facteurs extérieurs comme la purification, la méthode de dépôt ou encore les post-traitements, qui permettent de la diminuer et ainsi d'améliorer la conductivité des dépôts.

1.3.3.3 Propriétés optoélectroniques

Nous avons vu que les dimensions des nanofils impactent directement les propriétés de conduction électrique et de transparence du réseau. Tout l'enjeu de la réalisation d'électrodes hautement performantes repose donc sur un compromis entre transparence et conductivité.

Afin de pouvoir comparer la compétitivité des différents matériaux conducteurs transparents, de nombreuses équipes ont recours à la notion de figure de mérite (FOM). Plu-

sieurs variantes existent, la plus simple a été introduite par Haacke en combinant la transmittance optique (T) et la résistance carrée (R_{\square}) de la façon suivante :

$$FOM = \frac{T^{10}}{R_{\square}} \quad (1.3)$$

où l'exposant 10 est optimisé pour une transmittance de 90 %. Comme très souvent, la transmittance donnée ici est celle mesurée à 550 nm, longueur d'onde correspondant à la sensibilité maximum de l'œil humain.

Il est important de noter que dans la majorité des études la distinction n'est pas faite entre transmittance totale et transmittance spéculaire. Nous avons pourtant vu précédemment que dans certains cas la quantité de lumière diffuse n'est pas négligeable. L'information n'étant souvent pas disponible et la mesure de la transmittance totale nécessitant une sphère d'intégration (Annexe C), dans la suite du manuscrit la transmittance sera assimilée à la transmittance spéculaire, sauf précision.

Bien que très pratique, puisque reposant sur deux grandeurs facilement mesurables, il est toutefois nécessaire de garder un regard critique face à l'utilisation parfois abusive des facteurs de mérite. En effet, cette définition ne prend pas en compte la réflexion (non négligeable pour les métaux), le facteur haze, la rugosité de surface, la robustesse mécanique ou encore les techniques d'élaboration utilisées. De plus, la valeur de transmittance utilisée dans l'équation est mesurée à 550 nm ce qui n'est pas toujours représentatif des propriétés optiques du matériau sur une plus large plage de longueurs d'onde. En effet, le spectre de transmittance des nanofils métalliques est lisse sur quasiment toute la gamme spectrale, alors que des franges d'interférence sont observées dans le cas des couches continues d'oxydes [121]. Cette définition du FOM peut donc permettre de donner des pistes afin de s'orienter vers le meilleur choix, mais il est délicat de l'utiliser pour comparer des matériaux de nature très différente.

Un autre facteur de mérite souvent rencontré dans la littérature, notamment utilisé par la communauté de scientifiques ayant préalablement travaillé sur les oxydes conducteurs [113,117], relie souvent la transmittance à la résistance carrée grâce à l'équation suivante :

$$T(\lambda) = \left(1 + \frac{188,5 \sigma_{Op}(\lambda)}{R_{\square} \sigma_{Dc}} \right)^{-2} \quad (1.4)$$

Avec $\sigma_{Op}(\lambda)$ la conductivité optique à la longueur d'onde donnée et σ_{Dc} la conductivité électrique du film. Le ratio $\sigma_{Dc} / \sigma_{Op}(\lambda)$ est un paramètre d'ajustement des courbes $R_{\square} = f(T)$ ou $T = f(R_{\square})$ et est souvent utilisé en tant que figure de mérite des films nanostructurés, la valeur la plus élevée étant recherchée.

Le nombre de publications faisant état de la réalisation d'électrodes transparentes à base de nanofils métalliques étant en constante augmentation, il est de ce fait difficile de faire un compte-rendu exhaustif de tous les travaux. Le graphique de la Figure 1.16 met en lumière les meilleures performances optoélectroniques (à notre connaissance) rapportées sur les réseaux de nanofils d'argent et de cuivre seuls, toutes dimensions, substrats et post-traitements confondus. Ce paragraphe met clairement en évidence que pour les deux métaux, les performances répondent parfaitement aux attentes exprimées pour suppléer l'ITO, avec des résistances carrées nettement inférieures à 100 Ω/\square pour des transmittances > 90 %.

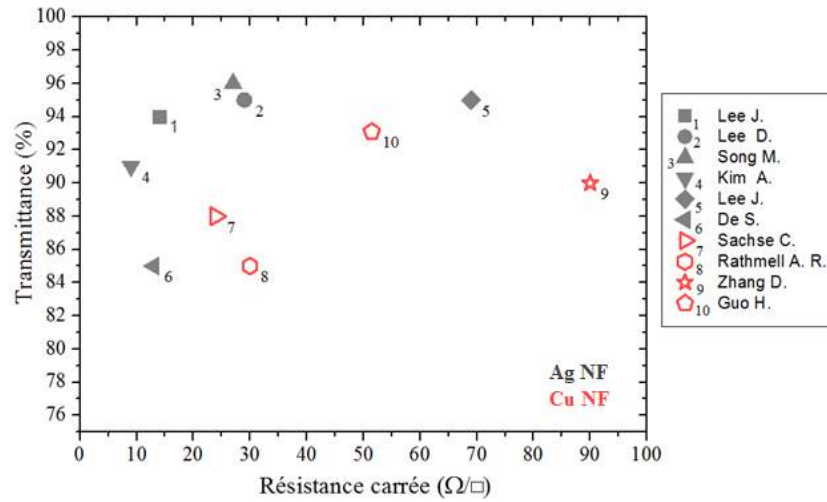


FIGURE 1.16 – Meilleurs couples transmittance/résistance carrée obtenus pour les films de Ag NF (symboles remplis) [73,109,113,122–124] et Cu NF (symboles creux) [26,29,82,83].

Il est à noter que dans la course au meilleur couple transmittance/résistance carrée, la réalisation de composites semble aussi permettre l'obtention de très bons résultats. Citons par exemple les associations graphène - Ag NF ou nanoparticules d'oxydes (SnOx ; AZO ; TiO₂ ; ITO) - Ag NF. Bien que dans certains cas ces hybrides permettent d'améliorer les performances optoélectroniques du réseau de nanofils seul, leur intérêt provient plutôt de la réduction des coûts associée à la diminution de la quantité d'argent ou à l'amélioration de la stabilité des électrodes comme décrit dans la suite du manuscrit [34,89,111,124–126].

1.3.3.4 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des NF seront abordées selon deux axes, à savoir en premier lieu la stabilité des réseaux exposés à une température, puis leur utilisation en tant qu'élément chauffant grâce à l'exploitation de la conductivité thermique élevée des NF. Il n'existe pas à notre connaissance d'études dédiées aux propriétés thermiques des nanofils métalliques, celles-ci étant de toute façon très variables selon le métal et les caractéristiques des nanostructures.

Nous avons vu précédemment que le recuit thermique est une méthode efficace pour fondre et souder les jonctions entre deux nanofils, réduisant ainsi de façon drastique leur résistance de contact. Cependant, si ce post-traitement est souvent nécessaire, il a tout de même ses limites puisque passée une certaine température les nanofils deviennent instables et se désintègrent en une série de sphères, minimisant ainsi leur énergie de surface. Ce phénomène, dont nous ne détaillerons pas les mécanismes ici, est dénommé instabilités de Plateau-Rayleigh et apparaît lors de la chauffe d'un liquide ou d'un solide cylindrique de grande longueur par rapport à son diamètre [127]. La température critique est généralement plus faible que le point de fusion du métal (1083 °C et 961 °C respectivement pour le cuivre et l'argent sous forme massive), et dépend fortement de la nature des nanofils (particulièrement du diamètre et de la structure cristalline) mais aussi du substrat [108].

Ainsi, dans l'optique d'entraîner la soudure des nanofils, qu'ils soient de cuivre ou d'argent, des conditions de recuit très différentes sont rapportées variant de 180 à 350 °C, le plus communément réalisé étant plusieurs dizaines de minutes aux alentours de 200 °C [83,101,103,105,128]. De façon unanime, il semblerait qu'au-delà de 400 °C les NF soient déstabilisés (gouttelettes) comme le montrent les clichés MEB de la Figure 1.17.

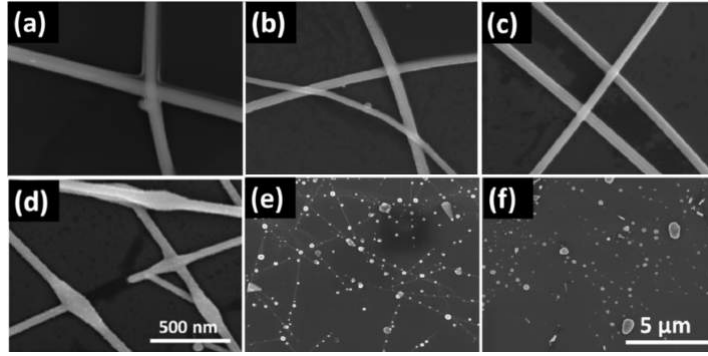


FIGURE 1.17 – Clichés MEB d'un réseau de nanofils d'Ag (a) après dépôt et après recuit thermique à (b) 100 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C, (e) 400 °C et (f) 500 °C. La barre d'échelle est de 500 nm pour les clichés (a)-(d) et de 5 μm pour les clichés (e) et (f) [105].

La stabilité des nanofils à haute température peut toutefois être augmentée grâce au dépôt d'un autre matériau, typiquement des oxydes tels que TiO_2 ou ZnO [124,129–131].

Les conductivités thermique et électrique d'un métal sont intimement liées selon la relation de Wiedemann et Franz : $L = \kappa/\sigma T$, où L est la constante de Lorenz, σ et κ les conductivités électrique et thermique respectivement. L'argent et le cuivre étant les métaux les plus conducteurs d'un point de vue électrique, ils sont donc aussi de bons conducteurs de chaleur. D'autre part, le passage d'un courant électrique dans tout matériau conducteur lui opposant une résistance conduit à des pertes de cette énergie électrique sous forme de chaleur. Cette manifestation thermique de la résistance électrique est appelée effet Joule et peut être illustrée par la relation suivante :

$$P_{\text{Joule}} = RI^2 \quad (1.5)$$

où P_{Joule} est la puissance dissipée par effet Joule (en Watt), I le courant (en A), R la résistance (en Ohm).

À l'échelle de l'électrode, cette caractéristique peut donc être exploitée pour la création de films chauffants, comme l'illustrent les graphiques a) et b) de la Figure 1.18 qui représentent respectivement les variations de température selon la résistance carrée du réseau de nanofils ou selon la tension appliquée.

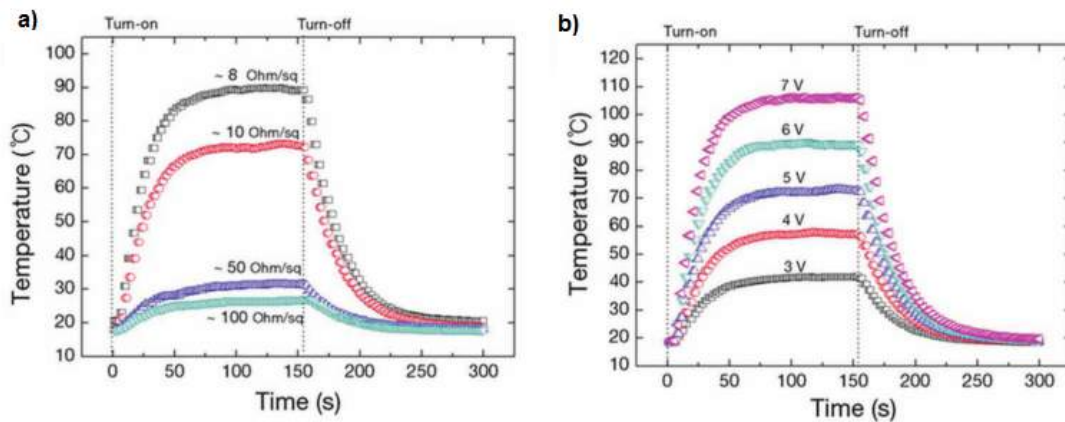


FIGURE 1.18 – Évolution de la température d'une électrode à Ag NF en fonction du temps a) pour différentes densités de réseaux b) pour différentes tensions appliquées ($R_{\square} = 12 \Omega/\square$) [132].

Par exemple, grâce à l'effet Joule, des températures de 40, 70 et 110 °C peuvent être atteintes avec des tensions de 3, 5 et 7 V respectivement. Ces études montrent que l'application de tensions modestes permet une élévation significative de la température des électrodes, ouvrant ainsi de nombreuses perspectives d'applications (§ 1.5.3).

La littérature concernant la tenue en température des Cu NF ou leur utilisation en tant que films chauffants est à notre connaissance inexistante.

1.3.3.5 Propriétés mécaniques et structurales

L'une des principales raisons qui motive le développement d'électrodes à base de nanofils métalliques est le caractère flexible de ces dernières. En effet, là où l'ITO voit sa conductivité électrique chuter dramatiquement, la résistance carrée du réseau de nanofils n'est pas ou peu affectée par l'application d'une contrainte mécanique (torsion, compression ou traction) [26, 30]. Plusieurs équipes ont ainsi réalisé plus de 10 000 flexions sans voir de changement de conductivité (Figure 1.19 a) et b)) [36, 98, 133].

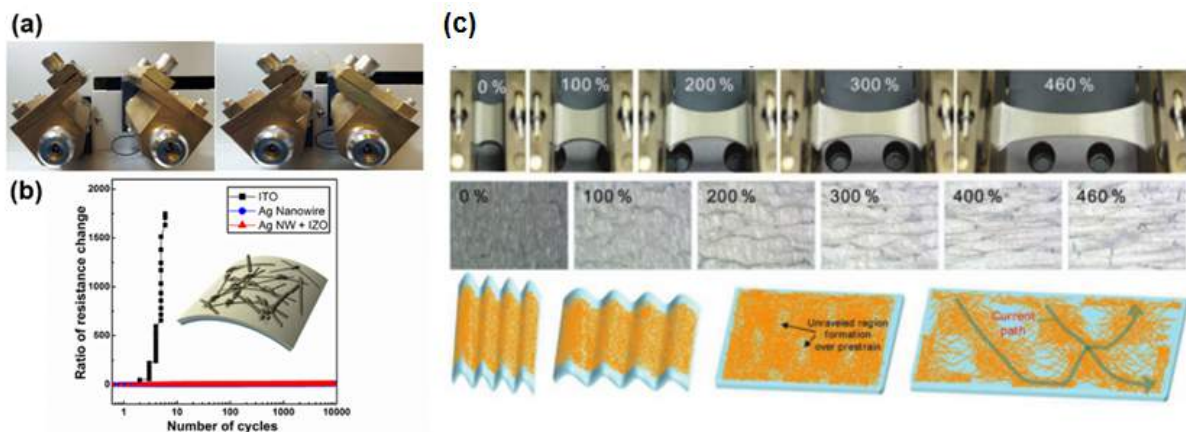


FIGURE 1.19 – a) Photographie d'un banc de test mesurant la flexibilité d'une électrode [36]. b) Ratio des changements de résistance pour un film d'ITO, de Ag NF et de composite Ag NF- IZO [36]. c) 1^{ère} et 2^{ème} lignes : photographies à l'échelle macroscopiques et microscopiques d'une électrode hybride polymère - Ag NF lors d'un essai d'élongation. 3^{ème} ligne : schéma illustrant le comportement de l'électrode en fonction de l'élongation [102].

Récemment il a même été décrit la fabrication de composites nanofils-polymère démontrant une incroyable élasticité tout en conservant des propriétés électriques satisfaisantes jusqu'à 60 % d'élongation [134–139]. L'utilisation de Ag NF de très grande longueur a permis à l'équipe de Lee et al. de se démarquer très nettement des autres études en démontrant une faible modification des propriétés de conduction du réseau déposé sur un élastomère, même après 460 % d'élongation (Figure 1.19 c)) [102].

L'une des limites à l'utilisation de nanofils métalliques dans de telles conditions pourrait cependant être la très faible adhésion du réseau sur le substrat, comme détaillé dans la suite du manuscrit (§ 1.4.2).

1.4 Stratégies d'amélioration face aux verrous technologiques identifiés

Les performances des électrodes à base de nanofils métalliques, alliant faible résistance carrée et haute transparence, font d'elles de bonnes candidates à l'intégration dans des dispositifs fonctionnels. Par ailleurs, comme nous l'avons vu, les voies de synthèse et de dépôt, de même que les propriétés mécaniques rendent ces électrodes compatibles avec la réalisation d'applications flexibles via des procédés grande surface et à bas coût. Cependant plusieurs verrous technologiques persistent et sont à considérer afin de pouvoir prétendre à une intégration réussie transférable à l'échelle industrielle.

1.4.1 Réduction du coût d'élaboration des électrodes flexibles

En proposant les électrodes à nanofils comme alternatives à bas coût, il est important de noter que le coût du métal brut utilisé (particulièrement dans le cas de l'Ag) pour fabriquer les réseaux de nanofils est souvent considéré comme un problème. Cette considération est tout à fait justifiée si on se concentre uniquement sur le coût de la matière première brute comme le montre l'évolution du prix du kilogramme de cuivre, d'argent et d'indium les vingt-cinq dernières années⁷ (Figure 1.20). L'argent est même actuellement légèrement plus cher que l'indium.

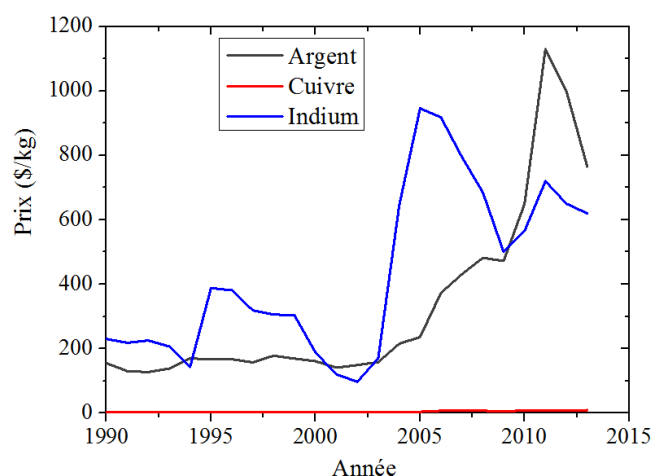


FIGURE 1.20 – a) Évolution du prix en dollar du kilogramme de cuivre, d'argent et d'indium au cours des années⁷.

Cependant, plusieurs arguments peuvent tout de même être avancés pour défendre l'utilisation d'argent pour la réalisation d'électrodes transparentes flexibles. Tout d'abord, la très faible quantité de matière première nécessaire rend cette alternative pertinente d'un point de vue économique. En effet, dans la littérature il est rapporté que des électrodes présentant une transmittance aux alentours de 90 % ont des densités de Ag NF de l'ordre de 30 mg/m². Le coût de l'argent est actuellement approximativement de 450 €/kg, grâce à un calcul grossier ceci peut être ramené au prix de la quantité d'argent présente sur les électrodes à base de nanofils, et est estimé à <0,02 €/m². Cette valeur est bien évidemment

7. D'après les données fournies par les enquêtes "U.S. Geological Survey" consultables à l'adresse <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/>

largement sous-estimée puisqu'elle ne prend en compte que la matière finale déposée sur le substrat et n'inclut pas les pertes de matières lors des étapes de dépôt, de synthèse ou de purification. Le coût moyen de l'ITO commercialement accessible sur substrat plastique est de l'ordre de 30 €/m² et peut aller dans le cas de plus petites dimensions jusqu'à 22 euros pour un substrat 30 × 30 cm² (Sigma Aldrich⁸, $R_{\square} = 45 \Omega/\square$).

Le deuxième point important est lié aux méthodes de dépôt utilisées. En effet, les couches d'ITO sont réalisées par pulvérisation cathodique, afin d'obtenir des géométries spécifiques, des étapes de gravure sont souvent nécessaires. En plus de causer une perte de matière, ces procédés sont généralement énergivores. Ainsi, selon un rapport d'IDTechEx, près de 2/3 du coût d'un film transparent conducteur en ITO réalisé pour des applications tactiles incombe aux étapes de structuration de la couche. L'utilisation de nanofils métalliques est compatible avec des méthodes de dépôt en solution, telles que le spray, qui offrent la possibilité d'effectuer les dépôts directement de façon localisée. Cela permet donc d'alléger le procédé de fabrication tout en limitant la perte de matière. Dans la même optique, Emmott et al. ont montré que le coût d'élaboration d'un module photovoltaïque sur substrat PET serait trois fois moins cher avec des Ag NF qu'avec de l'ITO [140].

Enfin, comme les ressources naturelles ne sont pas inépuisables, il est primordial d'anticiper le processus de recyclage des matériaux. L'argent, qu'il provienne de bijoux, de déchets photographiques, ou encore de l'électronique, est déjà communément recyclé. Il en est de même pour le cuivre qui une fois fondu est coulé pour effectuer de nouveaux éléments. Ainsi, l'utilisation de nanofils métalliques présente l'avantage de pouvoir s'appuyer sur des procédés de recyclage parfaitement maîtrisés, ce qui est plus compliqué dans le cas de l'ITO.

Les études de marché prévisionnelles réalisées par IDTechEx annoncent une augmentation spectaculaire d'ici 2020 du chiffre d'affaire des films transparents conducteurs (Figure 1.21 a)). En effet, l'essor lié aux technologies photovoltaïques et aux affichages OLED, requérant toutes deux l'utilisation d'au moins une électrode transparente se traduira par une augmentation du chiffre d'affaire de 0,0024 à près de 3,4 milliards de dollars américains [141].

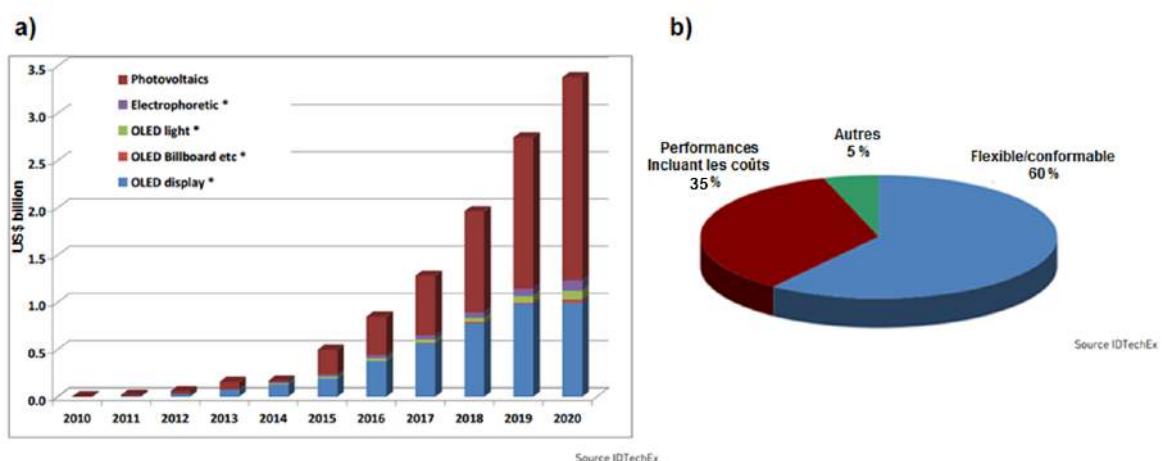


FIGURE 1.21 – a) Étude de marché prévisionnelle du chiffre d'affaire des films transparents conducteurs de 2010 à 2020. b) Critères clés du marché des films transparents conducteurs en 2020 [141].

8. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/668559?lang=fr®ion=FR>

En outre, un dernier point en faveur du développement des électrodes à base de nanofils métalliques sont les futurs critères déterminants de ce marché des matériaux conducteurs transparents flexibles. En effet, en 2020, la caractéristique prépondérante ne sera pas les performances (coût compris) des électrodes mais leur caractère flexible et/ou conformable (à hauteur de 35% et 60 % respectivement). Comme nous l'avons vu, les excellentes propriétés mécaniques des nanofils métalliques répondent parfaitement à ce cahier des charges.

1.4.2 Intérêt des "multicouches" faces aux problèmes de rugosité, d'adhésion et d'adaptation du travail de sortie

Parmi les principales limitations avancées à l'utilisation de réseaux de nanofils d'argent en tant qu'électrode, la rugosité importante et le manque d'adhésion sont très souvent rapportées. Dans une moindre mesure, l'alignement des niveaux énergétiques des différentes couches constitutives des dispositifs optoélectroniques, nécessitant la modulation du travail de sortie des électrodes, est aussi un paramètre parfois soulevé.

Le contrôle de la rugosité du réseau de nanofils est un facteur critique pour l'intégration dans des dispositifs fonctionnels, particulièrement lorsqu'il constitue la base de l'empilement (électrode inférieure). En effet, le problème vient principalement de nanofils dressés qui peuvent entraîner des court-circuits ou des courants de fuite dans les dispositifs multicouches. La rugosité d'une électrode à base de nanofils d'argent est très dépendante de la méthode de dépôt utilisée et a été évaluée à plusieurs dizaines de nanomètres (rugosité RMS : 30 - 100 nm et hauteur de pics : 200 - 300 nm) [93,100,101,105,142]. L'Annexe E.1 détaille la méthode de mesure de la rugosité. Les études rapportant la réalisation de dépôts conducteurs à partir de Cu NF étant encore peu nombreuses, les problématiques de rugosité n'ont pas été abordées jusqu'à présent.

Dans la littérature, différentes stratégies sont proposées pour diminuer la rugosité des réseaux de nanofils, telles que l'application d'une pression mécanique et/ou d'un recuit en température [93,99,100,106,143], le dépôt d'une couche de polymère [32,97,101,105] ou la réalisation de composite où les NF sont cette fois-ci totalement enrobés dans une matrice polymère [99,142,144]. La Figure 1.22 illustre la modification du réseau de Ag NF après compression mécanique (en a) et b)) ou après plaquage à l'aide d'une couche de PEDOT:PSS (en c) et d)).

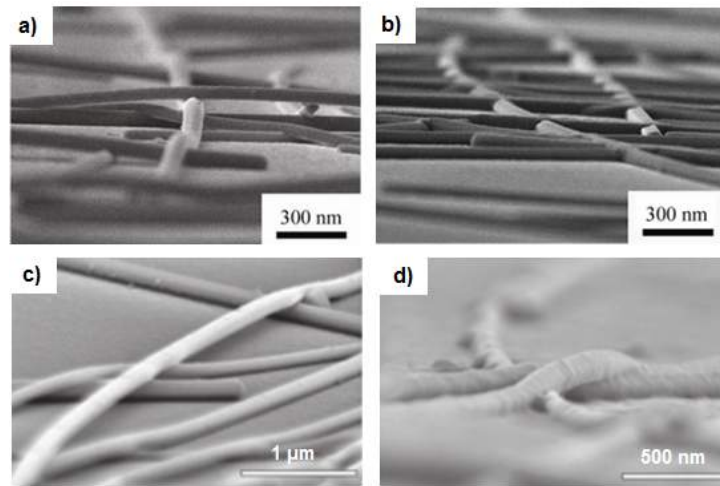


FIGURE 1.22 – Clichés MEB a) Avant et b) après compression du réseau de Ag NF à 25 MPa pendant 5 s [100] ; et c) avant et d) après dépôt de PEDOT:PSS [112].

Le remplissage des espaces inter-fils s'avère aussi efficace pour diminuer la rugosité, comme le prouvent certaines équipes avec le dépôt de graphène ou de nanoparticules d'oxydes [36, 89, 145]. Il a ainsi été montré que la diminution de la rugosité de surface ne réduit pas uniquement le risque de courts-circuits mais améliore aussi la conductivité électrique du réseau en diminuant les résistances de contact entre objets.

Un autre inconvénient des électrodes à base de nanofils métalliques est la faible adhésion des objets sur le substrat. Ce problème peut cependant être facilement contourné, de la même façon, par le dépôt d'une fine couche de matériaux organiques (de type Téflon ou PEDOT:PSS) [93, 113], d'oxydes métalliques (de type AZO, SnO_x, ZnO) ou encore des nanoparticules d'ITO [89, 124, 126]. La Figure 1.23 montre que lors d'un test de pelage, avant dépôt de PEDOT:PSS (en a)), tous les nanofils sont transférés sur le scotch, ce qui n'est plus le cas une fois le réseau recouvert par le polymère conducteur (en b)). Généralement, les dispositifs d'intégration résultent d'un empilement de plusieurs couches, tant et si bien que l'ancrage des nanofils est assuré par les autres couches constitutives.

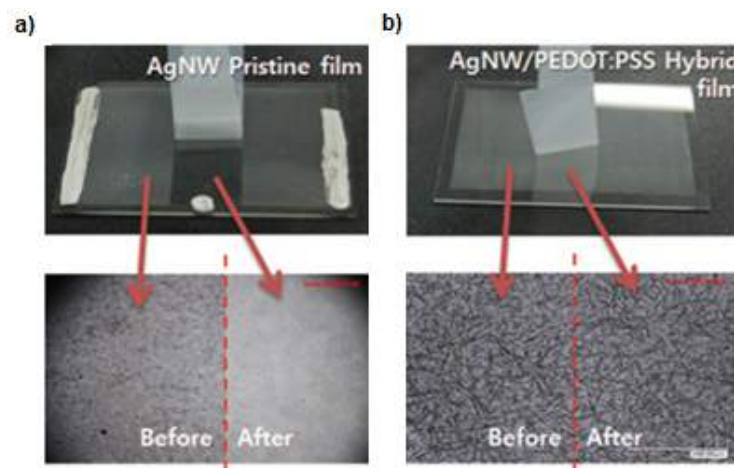


FIGURE 1.23 – Amélioration de la tenue mécanique des Ag NF sur le substrat mis en évidence par le test de pelage a) avant et b) après dépôt de PEDOT:PSS [112].

Bien évidemment, ne disposant pas encore d'un recul nécessaire pour évaluer les risques

pour la santé engendrés par le contact des utilisateurs avec ces nanomatériaux, l'encapsulation du dépôt est aussi une façon de plus de les protéger [146–149]. Les récentes publications mettent donc en valeur l'intérêt des matériaux hybrides pour répondre à différentes problématiques, telles que l'amélioration de la conductivité électrique, de la rugosité ou des propriétés d'adhésion du réseau.

Ces mêmes solutions peuvent aussi s'avérer efficaces pour la modulation du travail de sortie. En quelques mots, le travail de sortie (Φ) est défini comme étant l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron du volume d'un matériau.

Les dispositifs optoélectroniques sont souvent constitués d'un empilement de couches actives entre deux électrodes ayant pour objectifs l'injection et/ou la collection de porteurs de charge générés dans la couche active. Afin de limiter les barrières de potentiel, la modulation du travail de sortie de l'électrode est un point clé pour le succès de l'intégration des réseaux de nanofils. En effet, il est important de pouvoir moduler cette valeur afin d'aligner les niveaux énergétiques des électrodes avec n'importe quelle couche active présente dans les dispositifs optoélectroniques et ainsi faciliter le transport des porteurs de charges qu'ils soient négatifs ou positifs.

Le travail de sortie des électrodes à base de nanofils d'argent a été mesuré par spectrométrie de photoélectrons UV (UPS) entre 4,0 eV et 4,5 eV [123, 150–152] ce qui est plus faible que celui de l'ITO ($\sim 4,7$ eV). Dans le but de l'augmenter, le dépôt d'une autre couche transparente de PEDOT:PSS ($\sim 5,2$ eV) est parfois réalisé [128, 150, 151]. L'ajout de graphène ou d'oxydes métalliques (de type TiO_2 , SnO_x ou AZO) est aussi supposé jouer un rôle de modulation associé à leurs travaux de sortie variés [126, 153, 154].

1.4.3 Contrôle de la diffusion optique des électrodes en fonction des applications visées

La diffusion optique de la lumière transmise par les films minces est caractérisée par le facteur haze comme présenté dans la partie 1.3.3.1. Plus le facteur haze d'une couche transparente est important, plus un objet observé à travers cette dernière semblera terne. Ainsi, selon l'intégration choisie, la cible sera différente. Un dépôt diffusant fortement sera recherché dans le cas d'une cellule solaire ou d'un système d'éclairage afin d'augmenter le chemin optique, alors qu'au contraire le facteur haze devra être faible pour l'intégration dans un écran ou dans le cas d'un film chauffant permettant le désembuage d'un affichage. La Figure 1.24 a) montre clairement la variation linéaire de l'efficacité de conversion d'une cellule solaire (de Grätzel) en fonction de la valeur du haze de l'électrode transparente (FTO). De meilleurs rendements sont obtenus à fort haze [155]. Savoir moduler cette valeur à façon est donc un acquis précieux pour tendre vers la réalisation d'électrodes transparentes hautement performantes.

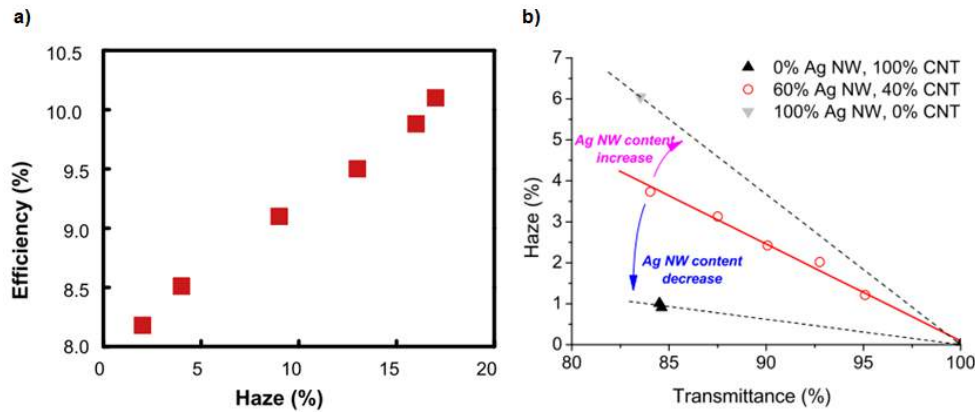


FIGURE 1.24 – a) Évolution de l'efficacité d'une cellule solaire de Grätzel en fonction de la valeur du haze de l'électrode (FTO) [155]. b) Évolution du haze d'une électrode en fonction de la transmittance pour différents ratios Ag NF : NTC [156].

La modification du facteur haze peut être envisagée de différentes façons. Tout d'abord nous avons vu précédemment que la morphologie des nanofils joue un rôle primordial, et tout particulièrement leur diamètre. Cependant, outre la difficulté de maîtriser les dimensions des objets synthétisés, cette solution a ses limites puisque le couple transmittance - conduction est aussi affecté par ces modifications. Une autre étude intéressante montre que la réalisation d'un matériau hybride nanotubes de carbone (NTC) - Ag NF permet une diminution du taux de diffusion lorsque la proportion de NTC augmente [156] (Figure 1.24 b)).

Toutefois, pour atteindre des valeurs de haze plus importantes, typiquement $>30\%$, peu d'approches ont été envisagées actuellement, seul le dépôt de nanopyramides de ZnO a été proposé et permet d'atteindre un haze de 58% [157].

1.4.4 Stabilités chimique et électrique des électrodes : oxydation, sulfuration et électromigration

Pour espérer être un jour disponibles commercialement, la longévité et la stabilité de ces nouvelles générations de dispositifs est requise, cela implique la stabilité des électrodes et notamment en fonctionnement. Les études concernant la stabilité chimique et électrique des électrodes à base de nanofils métalliques sont peu nombreuses, compte tenu de leurs performances optoélectroniques comparables à celles de l'ITO, un effort dans ce sens doit être fourni. En effet, des problèmes d'oxydation, de sulfuration ou d'électromigration sont à craindre. De plus, le contact avec les autres matériaux constitutifs des dispositifs peut aussi être une source de vieillissement. C'est une étude complexe comprenant de nombreux paramètres à considérer : détérioration des nanofils, formation d'oxyde/de sulfure, cinétique de réaction, environnement chimique, etc.

1.4.4.1 Stabilité chimique et environnementale

Les premières études de stabilité des électrodes face à l'oxydation des nanofils de Cu ou Ag ne décrivent pas toutes les mêmes tendances, les caractéristiques morphologiques des NF ayant une influence notable. Cependant, toutes s'accordent à montrer que quelles que soient les contraintes et les variations induites, la réalisation de composites permet d'améliorer la tenue des réseaux.

Le ternissement bien connu de l'argenterie avec le temps est causé par la sulfuration de l'argent [158–160]. Ainsi, en ce qui concerne les Ag NF, bien plus que la formation d'oxyde d'argent, ce sont les réactions avec les composés soufrés qui sont souvent mises en cause, comme le confirme la formation de nanocristaux de Ag_2S sur les nanofils après seulement 4 semaines de stockage à l'air ambiant (Figure 1.25) [161].

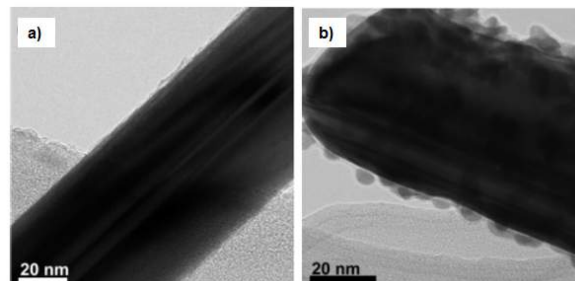


FIGURE 1.25 – Clichés TEM d'un même échantillon de Ag NF a) juste après synthèse et b) après 4 semaines exposé à l'air [161].

Ces travaux ne portent malheureusement que sur l'étude des objets et non de l'électrode, la modification des propriétés de conduction électrique de cette dernière n'est donc pas présentée. Toutefois, le sulfure d'argent étant un semi-conducteur [162], la dégradation des performances électriques de l'électrode sera probablement très dépendante de la quantité formée.

Afin d'anticiper ces phénomènes, il a par exemple été démontré que l'inclusion des nano-objets dans une matrice de polymère ou de fibre de verre peut améliorer la tenue de l'électrode face à l'attaque de solutions liquides corrosives, respectivement de type Na_2S ou K_2S [142, 163] et ralentir ainsi la sulfuration du métal. La réalisation d'un composite Ag NF - oxyde de graphène (OG) présente aussi de multiples avantages : plus grande stabilité chimique (immersion dans l'acétone, l'isopropanol), sulfuration (exposition sous H_2S) et oxydation plus lente. En effet, après deux mois de stockage à l'air la résistance carrée du composite Ag NF - OG n'augmente que très peu alors que celle du réseau seul de Ag NF triple quasiment [35]. Grâce à des essais de vieillissements accélérés (température et humidité relative élevées), le rôle de barrière de diffusion de la couche de graphène (ou oxyde de graphène) a été mis en évidence par plusieurs équipes [33, 34, 122, 164–166]. La Figure 1.26 illustre la formation de nanoparticules en surface des Ag NF (en a)) après 8 jours de stockage à 70 °C et 70 % d'humidité relative.

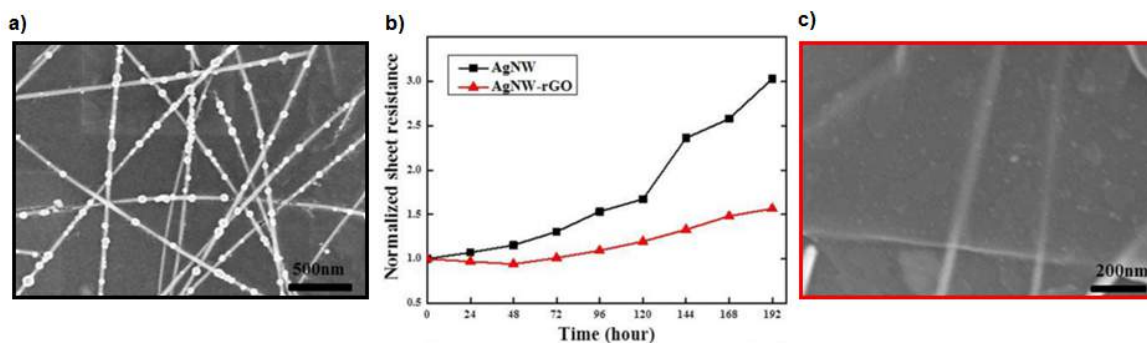


FIGURE 1.26 – a) Cliché MEB d'un réseau de Ag NF après 8 jours à 70 °C et 70 % de HR. b) Évolution de la résistance carrée en fonction du temps, avec ou sans dépôt de OG sur les Ag NF. c) Cliché MEB d'un hybride Ag NF - OG après 8 jours à 70 °C et 70 % de HR [165].

Comme le montre l'évolution de la résistance carrée normalisée en fonction du temps (en b)), la présence d'oxyde de graphène améliore nettement la stabilité, ce qui est confirmé par l'absence de modification structurale des objets (en c)) [165].

Malgré des oxydes de cuivre quasiment isolants [167], l'étude de la stabilité des électrodes à base de Cu NF a montré qu'après quatre mois de stockage à l'ambiante, la valeur de la résistance du réseau augmente de 20 % [26,82]. Cette valeur est relativement importante pour l'intégration des Cu NF dans des dispositifs fonctionnels mais peut toutefois être acceptable en fonction des performances initiales des électrodes. Les équipes de recherche s'accordent pour dire que cette perte de conduction au cours du temps peut cependant être ralentie grâce au recuit thermique qui, en soudant les jonctions entre nanofils, rend les électrodes plus résistantes à l'oxydation [82, 83]. Pour améliorer de façon plus marquée la stabilité des électrodes, une autre solution a été rapportée et consiste, comme pour les Ag NF, à déposer sur le réseau une couche de protection (de type oxyde de graphène ou AZO) [131, 168]. La réalisation de nanofils cupronickel semble aussi être une possibilité face à l'oxydation, elle présente de plus l'avantage d'atténuer la teinte rouge des électrodes à Cu NF [25].

En ce qui concerne l'évolution des nanofils au contact d'autres matériaux, il a été suggéré que le caractère acide du PEDOT:PSS, polymère conducteur présent dans de nombreux dispositifs optoélectroniques, risque de causer une dégradation prématurée des objets [32, 165].

Ainsi, malgré le faible nombre de publications sur la stabilité des électrodes à base de Cu NF, l'intégration des Ag NF semble plus aisée, cela est notamment dû à la différence de conductivité entre les formes oxydées/sulfurées de ces matériaux.

1.4.4.2 Stabilité sous contrainte électrique

Si peu de publications font état du vieillissement des électrodes à base de nanofils métalliques dû à l'environnement chimique, il y en a encore moins qui étudient la stabilité du réseau de NF sous contrainte électrique. Cette étude est d'autant plus délicate que la tenue sous sollicitation électrique est directement liée à la tenue en température. En effet, du fait de l'effet Joule, l'application d'une tension se traduira forcément par une augmentation de température, rendant la décorrélation des phénomènes difficile.

Grâce à des études réalisées en microscope électronique en transmission (TEM) *in-situ*, la rupture d'un nanofil suite à l'application d'une tension à ses extrémités a été mise en évidence, à la fois pour les nanofils d'Ag et de Cu [169–172]. La Figure 1.27 montre l'évolution en fonction du temps d'un Cu NF soumis à un courant de 4,2 mA. Les électrons se déplaçant de la gauche vers la droite, après plusieurs dizaines de minutes une striction apparaît jusqu'à conduire à la rupture complète du nanofils [172].

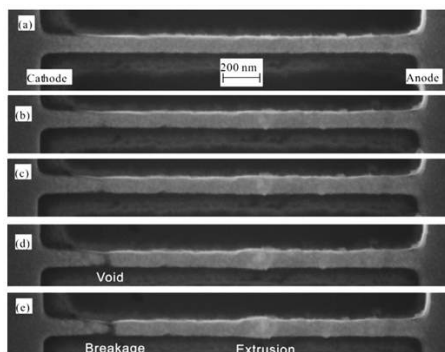


FIGURE 1.27 – a) Electromigration d'un Cu NF avec l'application d'un courant de 4,2 mA (longueur = 2,04 μm , largeur = 90 nm et épaisseur = 50 nm) pendant (a) 0 min, (b) 40 min, (c) 80 min, (d) 120 min et (e) 137,5 min [172].

Même si la tension appliquée aux bornes de l'électrode sera très différente de la densité de courant effective dans un unique nanofil, ces études laissent supposer une possible électromigration et dégradation des performances électriques.

Ceci a été confirmé par une récente étude, la seule à notre connaissance, faisant état d'une perte significative de la conductivité d'un réseau de Ag NF (initialement à 12 Ω/\square) traversé par une densité de courant de 17 mA/cm² (0,15 A appliqué), et ce uniquement après 17 jours. La cause de la rupture est attribuée à l'augmentation de la température de la surface (mesurée à 55 °C) induite par effet Joule, dégradant ainsi les nanofils comme le montre la Figure 1.28 a) [173].

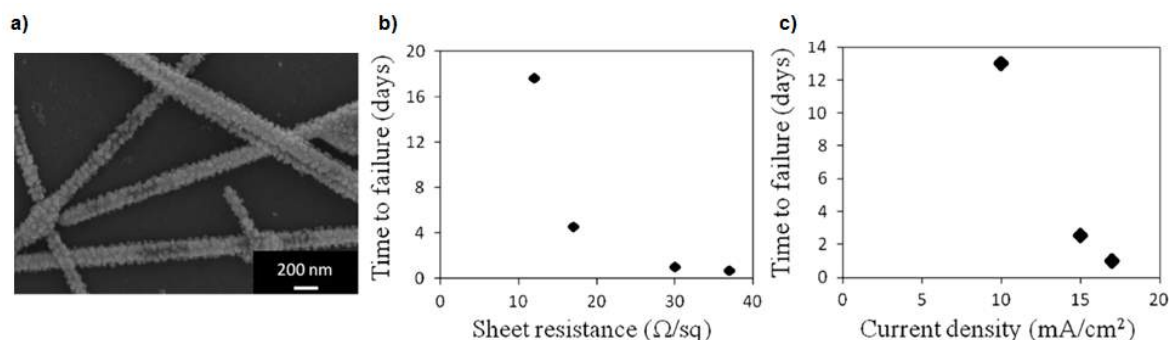


FIGURE 1.28 – a) Cliché MEB d'un réseau de Ag NF (12 Ω/\square) après application d'une densité de courant de 17 mA/cm² durant 17 jours. b) Relation entre le nombre de jours avant la perte des propriétés électriques d'électrodes selon leur résistance carrée initiale lorsqu'une densité de courant de 17 mA/cm² est appliquée. c) Évolution du nombre de jours avant dégradation en fonction de la densité de courant appliquée aux bornes de trois électrodes différentes (30 Ω/\square) [173].

Cette première étude de longue durée souligne l'influence à la fois de la quantité d'objets déposés (Figure 1.28 en b)), mais aussi celle de la densité de courant appliquée (en c)). En parallèle, Coskun et al. ont montré que l'application de 1,5 V durant 14 h aux bornes de leur réseau de Ag NF (7 Ω/\square) n'entraîne pas de modification de la conduction de ce dernier [105]. Cette étude est toutefois trop courte pour discuter de la stabilité à long terme des électrodes à nanofils d'argent. De la même façon, l'équipe de Wiley a étudié la stabilité d'un réseau de Cu NF (42 Ω/\square) soumis à une tension de 1,5 V. Après 24 h de

mesure, les électrodes sont toujours très conductrices [26]. Ces trois études confirment la nécessité d'approfondir les recherches sur la stabilité électrique des électrodes à nanofils métalliques.

Par ailleurs, plusieurs équipes de recherche ont mis en évidence le faible couple tension maximale/courant maximal supporté par le réseau de nanofils [26, 33]. Pour ce faire une rampe de tension est appliquée aux bornes de l'électrode et les courbes $I=f(V)$ sont tracées. La tension maximale supportée dépend multiples facteurs (vitesse de la rampe de tension, dimensions des films conducteurs, densité de nanofils, etc.). Par exemple, Wiley et ses collaborateurs ont montré qu'un réseau de Cu NF perd sa conduction à 5 V lorsque la rampe de tension est de 0,0089 V/s. Une rampe plus rapide (1,57 V/s) ne laisse pas le temps aux nanofils de chauffer et de fondre par effet Joule, ce qui permet d'atteindre des tensions maximales plus élevées (9 V) [26].

Dans cette partie liée aux principales limitations technologiques identifiées des électrodes réalisées à base de NF métalliques, il a été vu que ce sont souvent les mêmes solutions qui permettent de faire face aux difficultés rencontrées. En effet, la réalisation de matériaux hybrides, via le dépôt d'une couche de polymère, d'oxydes métalliques, de NTC ou de graphène, semble être une voie émergeant nettement. Aussi encourageantes que soient les propriétés de ces électrodes, le seul juge de paix reste la validation de leur possible utilisation dans des dispositifs fonctionnels.

1.5 Intégrations dans des dispositifs fonctionnels et performances associées

Que ce soient des dispositifs complexes constitués d'un empilement de couches présentant chacune des propriétés spécifiques, ou des systèmes moins élaborés tel un capteur capacitif, tous requièrent l'utilisation d'un composé à la fois transparent et conducteur. Avec un couple transmittance-résistance carrée similaire à la référence actuelle, l'ITO, les électrodes à base de nanofils de cuivre et d'argent sont donc de bonnes candidates à l'intégration dans ce type de dispositifs. De surcroît, la résistance aux sollicitations mécaniques de ces réseaux ouvre la voie à de nouvelles applications flexibles.

Ainsi, nous présenterons ici les premiers travaux validant l'utilisation d'un réseau bidimensionnel de nano-objets métalliques dans différents dispositifs, encourageant ainsi la poursuite des recherches.

1.5.1 Dispositifs optoélectroniques

Les dispositifs optoélectroniques comme leur nom l'indique sont des systèmes reposant sur l'interaction de phénomènes optiques et électroniques, soit par exemple pour produire de l'électricité à partir d'interactions avec la lumière (type cellule photovoltaïque), soit à l'inverse pour émettre cette dernière grâce à une alimentation électrique (diode électroluminescente). Il existe un très grand nombre d'architectures optoélectroniques différentes, l'objectif n'est pas ici d'en faire le détail.

Le développement de matériaux flexibles trouve tout son intérêt dans l'électronique organique, actuellement en plein essor. Nous parlerons ici de cellules OPV (pour Organic PhotoVoltaïc cell) et d'OLED (pour Organic Light-Emitting Diode), qui présentent l'avantage d'être constituées de matériaux moins coûteux que leurs analogues inorga-

niques, de pouvoir être réalisées uniquement via des méthodes de dépôt en solution, sur de grande surface. Les électrodes réalisées à partir de nanofils métalliques répondant parfaitement à ce cahier des charges, c'est donc sans surprise que le nombre de publications rapportant la réalisation de cellules OPV ou d'OLED intégrant des Ag NF ait augmenté considérablement depuis 2010.

Le principe de ces deux types de dispositifs est assez similaire et tous deux reposent sur un empilement de couches ayant chacune un rôle bien précis (Figures 1.29 et 1.32). De façon générale, une couche active organique est prise en sandwich entre deux électrodes conductrices dont l'une au moins doit être transparente, auxquelles s'ajoutent d'éventuelles couches tampons pour l'alignement des niveaux énergétiques. On distinguera les couches « HTL » (Hole Transport Layer), facilitant le transport des trous, des couches « ETL » (pour Electron Transport Layer) qui au contraire favorisent le transport des électrons [174–176].

Les propriétés de transport de charges dans les couches actives jouent donc un rôle très important dans de tels dispositifs, de nombreux travaux de recherche sont dédiés à l'amélioration de leurs performances. Cependant, l'optimisation des couches actives en elles-mêmes n'est pas suffisante, la maîtrise des interfaces et des phénomènes de collection et d'injection des porteurs de charge est tout aussi nécessaire à l'augmentation des performances globales du système.

1.5.1.1 Cellules photovoltaïques organiques (OPV)

De façon très simple, lorsque qu'une cellule photovoltaïque organique est exposée à un flux lumineux, si l'énergie des photons est suffisante, un électron est arraché à l'atome, créant ainsi une paire électron-trou, aussi appelée exciton. Afin d'éviter la recombinaison de ces porteurs de charges avec d'autres porteurs libres, l'objectif est de les forcer à se diriger chacun vers une interface externe pour rejoindre les électrodes du dispositif, et créer ainsi une différence de potentiel. Pour ce faire, deux matériaux présentant un caractère donneur (type p) ou accepteur (type n) d'électrons sont accolés et forment une jonction p-n, lieu de dissociation. Une fois créés, les excitons doivent donc tout d'abord diffuser jusqu'à la jonction p-n, pour ensuite être séparés efficacement. L'optimisation des barrières énergétiques des matériaux donneur et accepteur est un paramètre déterminant pour que la dissociation se fasse. La dernière étape consiste à transporter les trous et les électrons vers les électrodes (respectivement vers l'anode et la cathode), ce qui sous-entend que les matériaux donneur et accepteur doivent aussi être respectivement transporteurs de trous et d'électrons [174, 177].

✧ Les cellules photovoltaïques à hétérojonction en volume

Afin d'optimiser la séparation et l'extraction des charges, l'une des pistes sérieuses semble être la réalisation d'un mélange de matériaux donneur et accepteur, le réseau interpénétré formant la seule couche active (Figure 1.29). La distance à parcourir par les excitons pour atteindre une jonction p-n est ainsi plus faible [174]. Toujours dans l'optique de réaliser des dispositifs flexibles, et pourquoi pas semi-transparents, les nanofils d'argent, avec un travail de sortie adapté, peuvent donc remplacer l'électrode inférieure (classiquement en ITO) et/ou supérieure (en métal type Ca:Al ou Ag, etc.).

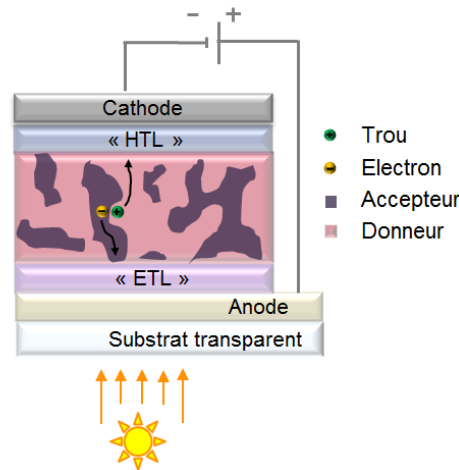


FIGURE 1.29 – Schéma de principe du fonctionnement d'une cellule solaire organique à hétérojonction en volume.

L'ITO a été remplacé avec succès par un dépôt de Ag NF, et ce malgré les réserves émises quant aux risques de courts-circuits induits par la rugosité du réseau de nanofils connue comme importante. Les cellules solaires réalisées sur verre présentent des rendements de conversion entre 2 et 5 %, identiques aux références intégrant l'ITO [90, 100, 111, 122, 143]. Bien que peu décrite, l'intégration de Cu NF a aussi été démontrée possible (rendement de 3 % contre 4 % pour la référence ITO) [82]. Par ailleurs, en contournant les difficultés de mouillabilité, des cellules OPV intégrant des Ag NF sur substrat flexible démontrant des performances semblables ont été fabriquées [97, 99, 143, 178–180]. Certaines cellules, comme illustré en Figure 1.30 a), conservent même leur efficacité après 1000 cycles de flexions [123].

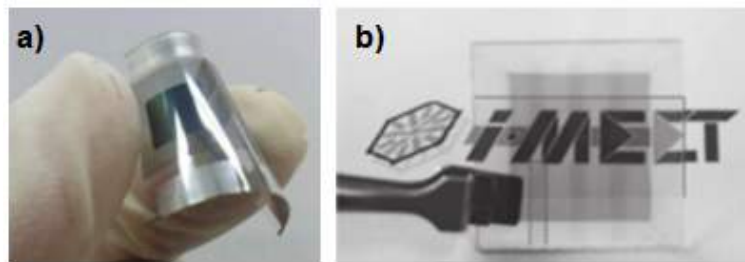


FIGURE 1.30 – Cellules solaires organiques a) flexible avec une électrode en face arrière en Ag NF [123] ; b) semi-transparente rigide : les deux électrodes sont en Ag NF [91].

D'autre part, grâce à l'intégration d'une couche de Ag NF en tant qu'électrode supérieure, l'obtention de cellules semi-transparentes a aussi été rapportée [126, 154, 181, 182]. Ces cellules sont cependant toutes réalisées sur verre et l'électrode en face arrière est toujours constituée d'ITO. Seule l'équipe de Brabec a brillamment démontré la réalisation de cellules OPV fonctionnelles dont les électrodes sont toutes deux en Ag NF (Figure 1.30 b)), l'intégralité de l'empilement étant de surcroît réalisée avec des méthodes de dépôt en solution, mais cependant toujours sur substrat verre [91]. Cette avancée reste très encourageante pour l'intégration des nanofils métalliques dans les futurs dispositifs flexibles.

▣ Les cellules photovoltaïques de Grätzel

Les cellules Grätzel ou cellules à pigment photosensible (Dye-Sensitized Solar Cell - DSSC en anglais) sont aussi une alternative prometteuse aux cellules solaires sur silicium puisqu'elles font intervenir des matériaux bon marché avec une mise en œuvre relativement simple. Il s'agit ici d'un système photoélectrochimique, inspiré de la photosynthèse végétale, où un mélange colorant/électrolyte donneur d'électrons est emprisonné entre deux électrodes transparentes. La lumière est absorbée par un pigment photosensible imprégné à la surface d'un film semi-conducteur mésoporeux (des nanoparticules d'oxyde de titane). La relaxation du pigment se fait par injection des électrons excités dans les NP de TiO_2 , qui assurent ensuite leur migration vers l'électrode collectrice en oxyde d'étain dopé au fluor, $\text{SnO}_2\text{-F}$ (à laquelle elles sont accolées), qui les transfère à son tour au circuit extérieur. Le schéma du principe de fonctionnement est représenté en Figure 1.31.

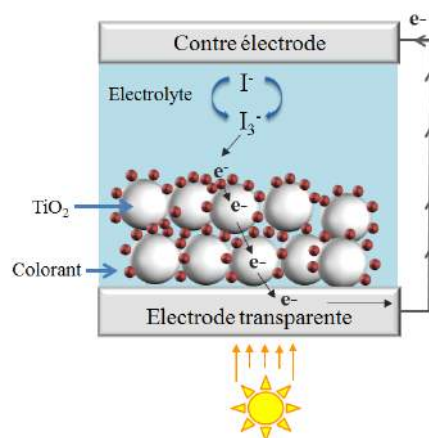


FIGURE 1.31 – Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule solaire de Grätzel.

Avec des rendements proches des références, l'intégration de nanofils d'argent dans les cellules de Grätzel permet la réduction des coûts d'élaboration (par rapport à l'utilisation de platine ou d'argent évaporé) et la réalisation de dispositifs semi-transparents [152,183].

D'autre part, le remplacement de l'électrode $\text{SnO}_2\text{-F}$ par des nanofils de cuivre a été réalisé avec succès, les cellules démontrent un rendement de conversion de 5 %, ce qui est semblable à la référence [80]. Ce résultat est d'autant plus encourageant que très peu de dispositifs fonctionnels intégrant des Cu NF ont été rapportés.

1.5.1.2 Diodes électroluminescentes organiques (OLED)

Contrairement aux cellules solaires qui produisent de l'électricité à partir de la lumière, une diode électroluminescente organique (OLED) ou à polymère (PLED) est un composant qui permet de produire de la lumière lorsqu'elle est parcourue par un courant électrique. La structure de la diode est différente de celle de la cellule OPV à hétérojonction (présentée en Figure 1.29), plusieurs couches planaires de très faibles épaisseurs sont empilées [175,176]. Ainsi, pour produire de la lumière, les matériaux constitutifs de l'OLED doivent à présent faire circuler les charges négatives et positives jusqu'à la couche active (appelée émettrice), lieu de recombinaison, et non plus les extraire vers un circuit extérieur (Figure 1.32). Les nanofils métalliques tiennent lieu d'électrode inférieure, les problématiques de rugosité soulignées dans la partie 1.4.2 sont donc ici bien présentes.

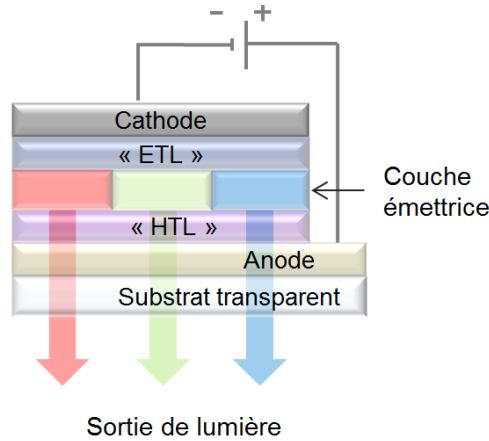


FIGURE 1.32 – Schéma de principe du fonctionnement d'une diode électroluminescente organique [137].

Plusieurs études font toutefois état d'OLED réalisées avec des nanofils métalliques qui démontrent des propriétés électroluminescentes satisfaisantes [142, 144, 184, 185]. Le dépôt par transfert ou la réalisation de composites permettent de limiter les risques liés à la rugosité du réseau. En particulier, Yu et al. ont intégré une électrode composite Ag NF - polymère dans une PLED flexible [186]. L'équipe de Pei a quant à elle réalisé une OLED flexible et élastique émettant de la lumière jusqu'à 120 % d'élongation comme l'illustre la Figure 1.33 b) [137]. En améliorant les contacts entre nanofils grâce au dépôt d'oxyde de graphène l'élongation peut même être augmentée [34, 137].

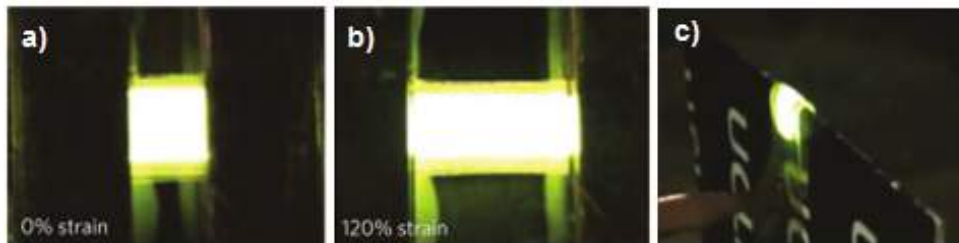


FIGURE 1.33 – Diode électroluminescente organique élastique fonctionnant : a) sans contrainte ; b) avec une élongation de 120 % ; c) en flexion [137].

Comme c'est le cas pour les cellules solaires, une légère amélioration des performances de l'OLED est observée lorsque les Ag NF remplacent le conventionnel ITO [105, 128, 142, 184, 186]. Ce phénomène est en partie attribué à l'augmentation de la diffusion de la lumière émise du fait de la présence des Ag NF. La possibilité de moduler ce facteur (haze) dans le cas de l'utilisation de Ag NF s'avère donc être ici un avantage par rapport à l'ITO.

Ces premières études confirment la potentialité d'une intégration à l'échelle industrielle des Ag NF dans les futurs écrans flexibles et valident ainsi la maîtrise de la rugosité, point critique de la technologie OLED. Cependant, en ce qui concerne les Cu NF, aucune étude ne rapporte à notre connaissance la réalisation d'OLED les intégrant. Leur utilisation en tant que contact ohmique dans une LED bleue à base de GaN a toutefois été démontrée [83].

Les réseaux de nanofils métalliques ont été intégrés avec succès dans des dispositifs élaborés, reposant sur un empilement de multiples couches interagissant les unes avec les autres via des mécanismes complexes. Toutefois, ces nanostructures peuvent aussi être utilisées dans des dispositifs beaucoup plus simples à mettre en œuvre, en ne faisant intervenir que la capacité de conduction électrique de l'électrode, tels que les capteurs ou écrans tactiles et les films chauffants.

1.5.2 Capteurs et écrans tactiles flexibles

Les écrans tactiles sont devenus très communs dans de nombreux appareils électroniques. Ils sont largement utilisés dans les smartphones, tablettes, consoles de jeux, bornes libre-service et dans bien d'autres technologies. Plusieurs approches existent mais les principaux produits industriels sont actuellement basés sur des écrans tactiles capacitifs ou résistifs. La lumière émise par l'appareil doit traverser l'électrode supérieure, cette dernière se doit donc d'être très transparente tout en diffusant peu la lumière (ce qui signifie un faible haze). Par ailleurs, il est très probable que dans les prochaines années de nombreux écrans (en particulier pour les smartphones) deviennent flexibles, ce qui suppose une fois de plus le développement de nouveaux matériaux conducteurs alliant transparence et flexibilité. Les électrodes à base de nanofils d'argent apparaissent comme étant très prometteuses comme l'atteste la réalisation d'écrans de type résistif (Figure 1.34) [104, 112, 133].



FIGURE 1.34 – Écran tactile flexible grande surface, fonctionnant sur une surface non plane. Les lettres "ANTS" sont écrites sur le panneau tactile et affichées sur l'écran d'ordinateur [112].

L'équipe de Pei a aussi récemment mis au point un capteur capacitif reposant sur un composite Ag NF/polyuréthane. La détection de l'application d'une pression mais aussi d'une déformation est assurée par des feuilles constituées d'un réseau de Ag NF enrobé dans une matrice polymère. Ce matériau hybride démontre une très bonne transparence tout en étant étirable [134]. Très récemment, les propriétés mécaniques des Ag NF ont aussi été mises à profit pour la réalisation de capteur multifonctions pouvant par exemple être portés par l'Homme et détecter tout changement d'élongation de la peau (typiquement lors de la flexion des genoux). Des détecteurs de pression mais aussi des capteurs tactiles capacitifs ont aussi été mis au point, tous démontrant des temps de réponse courts et une grande sensibilité [187].

1.5.3 Films chauffants

Les films chauffants sont présents dans de nombreux domaines, l'une des premières applications a été le dégivrage des cockpits d'avions, permettant ainsi les vols à haute

altitude. La plupart des films chauffants actuels sont réalisés en ITO, mais comme il a été déjà évoqué, du fait de sa fragilité sous contrainte mécanique et de sa méthode de fabrication, de nouvelles solutions doivent être envisagées. En effet, il est intéressant de pouvoir réaliser des systèmes chauffants sur des supports de géométrie complexe (visière, radiateur, etc.). Ainsi, les réseaux de nanofils métalliques apparaissent comme une bonne alternative puisqu'ils permettent la réalisation de dépôts à la fois conformables et flexibles.

En utilisant l'effet Joule (§ 1.3.3.4), de récentes publications font état de la réalisation de films chauffants reposant sur des hybrides tels que NTC - Ag NF ; polymère - Ag NF ou plus étonnamment un mélange d'argile synthétique et de Ag NF [132,156,188]. Les excellentes propriétés optoélectroniques de ces matériaux permettent de délivrer une puissance à faible tension (généralement en dessous de 15 V) suffisante pour de nombreuses applications (dégivrage, désembuage, thermalisation) comme le montrent les photographies a) à c) de la Figure 1.35. Typiquement, pour une tension appliquée de 5 V, des températures de 35 °C ou 70 °C sont mesurées selon les propriétés de conduction du matériau étudié [132,156].

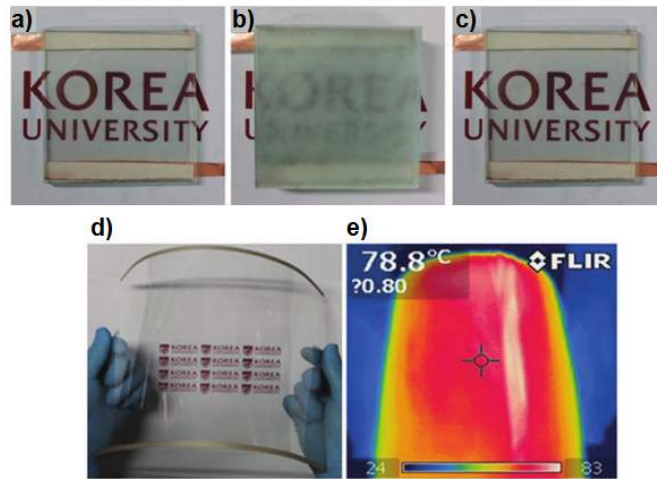


FIGURE 1.35 – Test de dégivrage à l'aide d'un film chauffant à Ag NF : photographies a) avant et b) après formation du givre ; c) après l'action d'un film chauffant à 12 V [132]. d) Photographie et e) image infrarouge d'un film chauffant de grande surface (20 x 25 cm²).

En fonction de sa composition, la réalisation d'hybrides présente l'avantage de pouvoir obtenir des films élastiques (polymère - Ag NF), stables thermiquement et diffusant peu la lumière (NTC - Ag NF) ou encore homogènes sur de grande surface (argile synthétique - Ag NF ; Figure 1.35 d)-e)).

À notre connaissance, l'utilisation de Cu NF pour la réalisation de films chauffants n'a pas non plus été décrite à l'heure actuelle.

1.5.4 Autres applications possibles

Nous avons détaillés précédemment les principales applications dans lesquelles des nanofils de cuivre ou d'argent ont été intégrés avec succès. Toutefois, d'autres types de dispositifs ont aussi été envisagés. Le développement des antennes imprimées sur substrat flexible est en plein essor dans les applications réceptionnant ou émettant des ondes radio

de hautes fréquences, tels que les systèmes de navigation automobile, les réseaux sans fils, les smartphones ou encore la radio-identification.

Ainsi, en étant conducteurs et compatibles avec les techniques d'impression, les nanofils d'argent s'avèrent être aussi de bons candidats à la réalisation d'antennes flexibles tout en ouvrant la perspective à la fabrication d'antennes transparentes. Pour des raisons de stabilité, la formation d'hybrides est souvent préférée [70, 189, 190]. La Figure 1.36 a), montre une voiture radiocommandée commerciale dont l'antenne initialement en cuivre a été remplacée par une antenne monopole réalisée grâce à une ligne de Ag NF déposée sur substrat plastique [189].

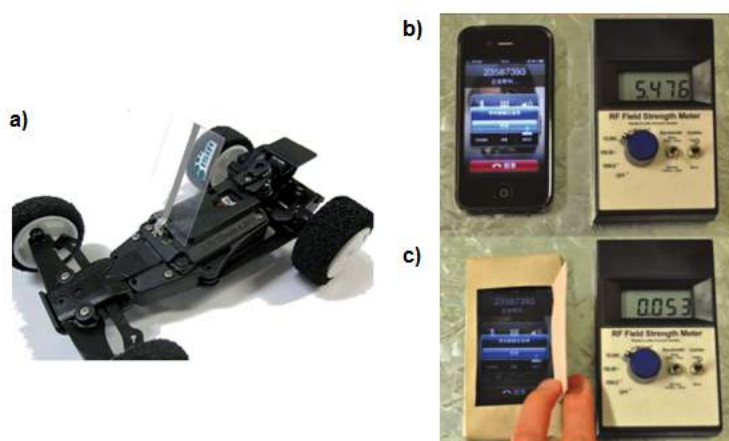


FIGURE 1.36 – a) Voiture radiocommandée commerciale fonctionnant grâce à une antenne monopole flexible constituée d'une bande de Ag NF [189]. b) et c) Blindage électromagnétique : après blindage d'un téléphone, le champ électrique émis lors d'un appel téléphonique n'est plus mesuré [70].

Dans la même optique, il a aussi été démontré la réalisation de blindage électromagnétique à partir de Ag NF ou Cu NF [70, 191–193]. Comme illustré en Figure 1.36, lors d'un appel téléphonique, l'intensité du champ électromagnétique émis par le mobile peut être mesuré (en b)), alors qu'une fois l'appareil recouvert par un dépôt de Ag NF sur papier, la valeur mesurée s'avère quasi nulle (en c)), attestant bien de l'efficacité du blindage électromagnétique [70].

Les réseaux de nanofils métalliques ont également été utilisés en tant qu'électrodes de source et de drain dans les transistors à effet de champ métal-oxyde-silicium (MOSFET) ou organiques [33, 151].

Dans une toute autre catégorie, des écrans électrochromes intégrant des Ag NF ou des Cu NF ont aussi été rapportés. Ce type de dispositif s'approche de la structure des OLED car il repose sur un empilement de plusieurs couches planaires prises en sandwich entre deux électrodes dont l'une au moins est nécessairement transparente afin de voir le changement de couleur. Ainsi, comme le montre la Figure 1.37, lorsqu'une charge électrique est appliquée au dispositif, les matériaux électrochromes changent de couleur grâce à des phénomènes d'oxydo-réduction [168, 194]. Une fois de plus, pour améliorer les propriétés des dispositifs et éviter la délamination de la couche de nanofils, un matériau hybride oxyde de graphène - Ag NF ou - Cu NF est utilisé.

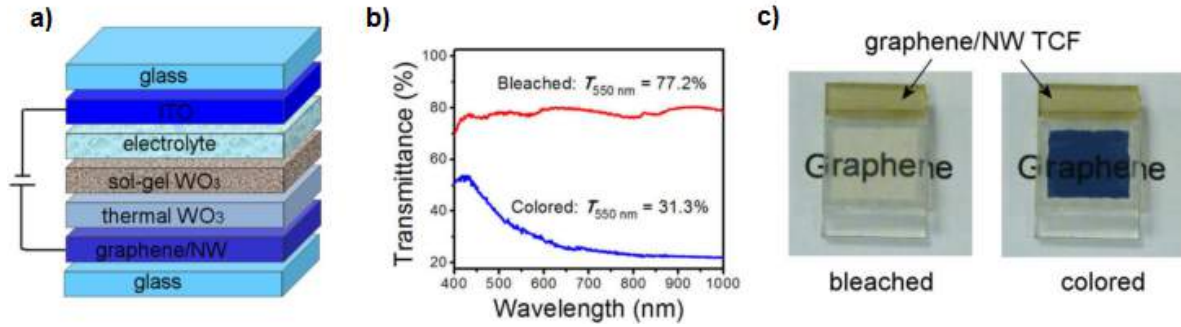


FIGURE 1.37 – a) Schéma illustrant la structure d'un dispositif électrochrome. b) Évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde selon l'état coloré (colored) ou décoloré (bleached) du dispositif. c) Photographies du dispositif électrochrome coloré ou non, déposé sur le mot graphène pour illustrer la transparence [194].

Enfin, bien que plus anecdotique, les couches de nanofils ont été intégrées dans d'autres dispositifs nécessitant une électrode conductrice, la transparence n'étant pas ici le point critique, la plus-value apportée par l'utilisation d'un film de nano-objets provient plutôt de son caractère flexible. Ainsi, Chang et al. ont présenté une pile à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC) flexible dans laquelle le collecteur de courant est un réseau percolant de Ag NF. Grâce à la robustesse mécanique de l'électrode à nanofils, cette équipe a pu annoncer la réalisation de PEMFC flexibles présentant les performances les plus élevées à leur connaissance (puissance surfacique = 71 mW/cm² et puissance absolue = 639 mW) [195].

1.6 Conclusion du Chapitre 1

Dans un premier temps, les principales alternatives à l'ITO ont été présentées, mettant ainsi en valeur le potentiel des nanofils métalliques en tant qu'électrode transparente. En effet, peu de matériaux démontrent de très bonnes propriétés optoélectroniques tout en étant compatibles avec la réalisation de dispositifs flexibles via des méthodes d'impression grande surface.

Dans un second temps, nous nous sommes donc focalisés sur les deux matériaux sujets de cette thèse, les nanofils d'argent et de cuivre, avec pour objectif de donner le panel le plus complet possible des avancées actuelles. Les principales voies de synthèse ont été abordées, et tout particulièrement le procédé polyol, largement utilisé pour la synthèse des nanofils d'argent. Les différents procédés de synthèse rapportés pour l'obtention de nanofils de cuivre sont plus nombreux, la synthèse hydrothermale est néanmoins souvent préférée.

De la même façon, les techniques d'impression les plus utilisées ont été passées en revue, le dépôt par spray semble se démarquer des autres techniques en offrant la possibilité d'effectuer des dépôts sur de grande surface, conformables, localisables et compatibles avec les procédés au déroulé pour une future production en ligne.

Une attention particulière a été portée sur les multiples propriétés des électrodes réalisées à partir d'un réseau percolant de nanofils, soulignant ainsi l'intérêt de ces objets. En effet, ces électrodes allient à la fois un couple transmittance/résistance carrée équivalent à celui de l'ITO (typiquement quelques dizaines d'Ohm/carré à $T > 90\%$), une

très bonne tenue mécanique (conductivité conservée après plusieurs centaines de flexions) et la possibilité de réaliser des dépôts par impression sur de grande surface. Par ailleurs, grâce à l'utilisation de nanostructures présentant des facteurs de forme variables, la valeur du facteur haze peut être modulée dans une certaine mesure, pour s'adapter au mieux au dispositif d'intégration. De façon générale, pour des électrodes très transparentes qui répondent aux critères d'intégration ($T > 90\%$), le haze est de l'ordre de quelques %. Enfin, le travail de sortie des réseaux de nanofils d'argent a été mesuré par UPS entre 4,0 eV et 4,5 eV. Ces deux derniers paramètres ne sont pas encore pris en considération dans le cas de la réalisation d'électrode avec de Cu NF.

Cependant, face aux verrous technologiques que sont la rugosité, l'adhésion mécanique, la modulation du travail de sortie ou encore la stabilité, la superposition de plusieurs couches de matériaux de natures différentes ou la formation de matériaux hybrides apparaissent comme des solutions se démarquant nettement. En effet, l'association de nanofils avec un polymère ou encore avec du graphène, des nanotubes de carbone ou des nanoparticules d'oxydes semble permettre de faire face aux limitations identifiées. Toutefois, le développement d'hybrides performants n'est possible qu'avec la maîtrise de la réalisation des électrodes à nanofils. C'est ainsi que, seul ou sous forme de composite, les réseaux de nanofils de cuivre ou d'argent ont été intégrés avec succès dans de nombreux types de dispositifs fonctionnels.

Il a pu être constaté que la littérature consacrée au développement des nanofils métalliques, et tout particulièrement en argent, est abondante et très récente. En effet, les premières publications faisant état de la synthèse de nanofils d'argent ou de cuivre sont parues entre 2002 et 2005. Cependant, c'est seulement depuis 2009 - 2010 que des électrodes transparentes réalisées à partir d'un réseau de Ag NF et démontrant des propriétés optoélectroniques intéressantes ont été rapportées. C'est donc un sujet en plein essor qui suscite de plus en plus d'intérêt. Les équipes de recherche largement investies sur cette thématique et produisant la majorité des travaux publiés sont l'équipe de Suganuma (Japon), de Pei (UCLA - USA), de Coleman (TCD - Ireland), de Peumans (SU - USA), de Brabec (Allemagne) ou encore de Lee (KAIST - Corée). Les travaux concernant les nanofils d'argent restent de loin bien plus nombreux que ceux traitant des nanofils de cuivre.

La suite du manuscrit s'attachera à présenter les travaux de thèse réalisés à travers quatre chapitres, retraçant le même cheminement que le Chapitre 1 : de la synthèse des nanostructures, la réalisation d'électrodes hautement performantes jusqu'à leur intégration dans divers dispositifs fonctionnels.

Chapitre 2

Élaboration d'électrodes transparentes flexibles à base de nanofils métalliques

Ce chapitre s'attache à présenter les travaux réalisés à la fois sur les nanofils de cuivre et sur les nanofils d'argent. En effet, les deux matériaux ont été étudiés en parallèle, l'objectif étant dans les deux cas de parvenir à la **maîtrise du processus de fabrication complet** : i.e. de la synthèse des nanostructures à la réalisation d'électrodes fonctionnelles. Ainsi, nous présenterons dans un premier temps le protocole de synthèse des nano-objets, en soulignant les efforts portés sur l'amélioration des étapes de purification. Le choix de la méthode de fabrication des électrodes et les différentes caractéristiques de ces dernières seront par la suite discutés. Le même cheminement a été effectué pour les deux métaux, nous aborderons en premier lieu les travaux concernant les nanofils de cuivre, pour poursuivre sur ceux sur les nanofils d'argent. Il est important de préciser que par défaut les essais sont réalisés sur substrats souples (sauf études particulières) afin de tirer profit de la flexibilité des électrodes.

2.1 Nanofils de cuivre

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les nanofils d'argent (Ag NF) sont largement étudiés et déjà proposés à la commercialisation sur de faibles quantités. Les nanofils de cuivre (Cu NF) apparaissent toutefois comme une alternative à l'ITO elle aussi intéressante. En effet, le principal argument en faveur de ces nanostructures est d'ordre économique puisque le cuivre est environ 100 fois moins cher que l'argent tout en étant beaucoup plus abondant.

2.1.1 Développement du protocole de synthèse retenu pour les nanofils de cuivre

Afin de synthétiser des nanofils de cuivre, différentes approches ont été proposées dans la littérature ; nombre d'entre elles sont cependant basées sur l'utilisation de composés toxiques, tels que l'hydrazine, ou nécessitent l'emploi de multiples réactifs. Notre choix s'est donc porté sur un protocole de synthèse facile à mettre en œuvre, initialement décrit par Shi et al. en 2005 [88].

2.1.1.1 Synthèse hydrothermale et morphologie des nanofils formés

Les nanofils de cuivre sont synthétisés via un procédé hydrothermal simple, n'utilisant que trois réactifs ; le précurseur de cuivre CuCl_2 est réduit dans l'eau en présence d'octadécylamine (ODA), à la fois réducteur et agent encapsulant. La réaction est réalisée dans un autoclave à 165 °C durant 140 h. Le détail du protocole de synthèse est décrit dans la partie expérimentale à la page 173. Le procédé initialement décrit par Shi et al. nécessite 48 h de synthèse, cependant dans ces conditions nous avons observé des feuillets de nanofils très difficilement dispersables [88]. Après plusieurs essais expérimentaux, il a donc été convenu de réaliser la synthèse en 140 h car cela permet l'obtention d'une grande quantité de nanofils bien dispersés en solution. La disparition de la couleur bleue de la solution initiale atteste de la réduction complète des ions Cu^{2+} présents en solution.

Une fois la réaction terminée, le surnageant est retiré et les nanofils formant un tapis au fond de l'enveloppe en Téflon® de l'autoclave sont récupérés à l'aide d'eau distillée. Afin de retirer le reste de matière organique présent en solution (ODA), de multiples lavages en ampoule à décanter sont effectués, conjointement à l'eau, l'hexane et l'éthanol. Les nanofils sont ensuite conservés dans de l'isopropanol dégazé afin de limiter toute oxydation rapide des nanostructures. Ces étapes sont systématiquement réalisées et la solution de Cu NF obtenue constitue ce que nous appellerons dans la suite du manuscrit la solution brute de synthèse.

Malgré de nombreux cycles de lavage, l'observation au microscope électronique à balayage (MEB - Annexe D) révèle qu'une grande quantité de matière organique persiste dans la solution (clichés dans la partie expérimentale à la page 174). Pour pallier ce phénomène un traitement acide acétique glacial (AAG), comme détaillé dans le paragraphe suivant, a très vite été mis en place. Afin de ne se concentrer que sur la morphologie des nanostructures synthétisées, nous avons choisi de présenter des clichés MEB obtenus après traitement acide. Ainsi, comme le montrent les clichés de la Figure 2.1, réalisés à différents grossissements, les nanofils ont des diamètres hétérogènes, variant entre 50 et 400 nm, et sont le plus souvent longs de plusieurs centaines de microns.

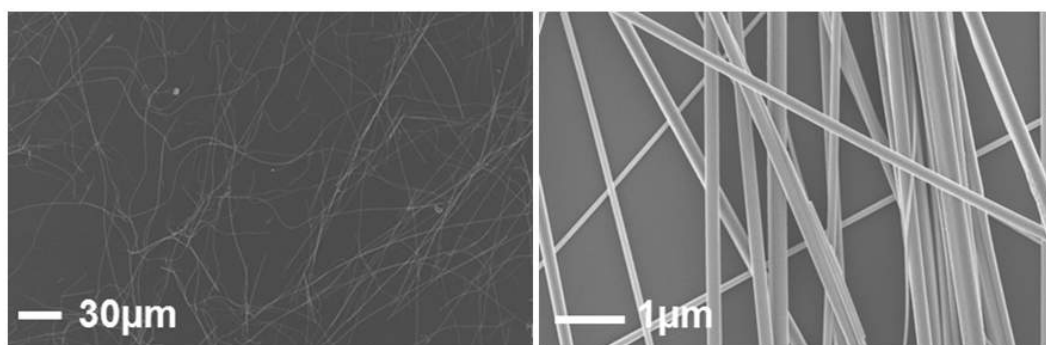


FIGURE 2.1 – Clichés MEB à différents grossissements de Cu NF traités acide acétique glacial (AAG).

Cependant, de nombreux nanofils de faible longueur sont aussi présents ($< 50 \mu\text{m}$) laissant supposer une possible rupture des longs objets lors des étapes de purification. Une étude statistique de la distribution des diamètres et longueurs a été réalisée sur 120 nanofils, les résultats détaillés figurent dans la partie expérimentale ($L = 128 \pm 121 \mu\text{m}$; $d = 166 \pm 82 \text{ nm}$ - p. 175).

Comme souvent lors des synthèses de nanomatériaux, des sous-produits sont formés avec les nanofils (Figure 2.2 a)). Ces nanostructures de tailles et formes variables ne sont pas favorables à la réalisation d'électrodes hautement performantes puisqu'elles atténuent la transmittance du dépôt, sans pour autant participer activement à sa conduction. En outre, les plus gros objets risquent aussi d'augmenter significativement la rugosité du réseau et être la cause de courts-circuits dans le cas d'intégration dans des dispositifs multicouches, par exemple de type cellule solaire.

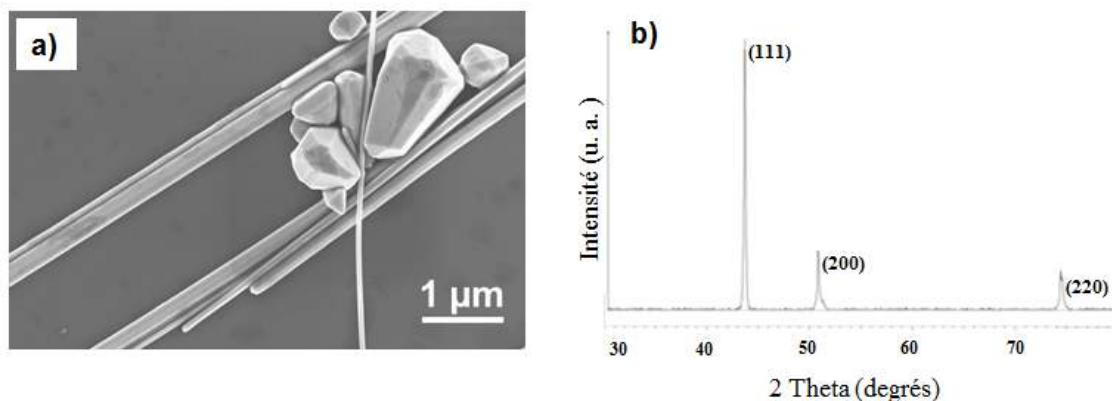


FIGURE 2.2 – a) Cliché MEB de sous-produits de grandes tailles synthétisés avec les nanofils. b) Spectre DRX de Cu NF lavés mais non traités AAG.

Afin de connaître la structure des objets, une analyse de diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur une couche de nanofils après lavages, mais non traités acide. L'épaisseur du dépôt étant faible, la mesure a été faite en incidence rasante, avec un angle de 1° , grâce à un diffractomètre Siemens-D5000. Le spectre DRX obtenu est présenté en Figure 2.2 b). Les pics mesurés à $2\theta = 43,2; 50,3$ et $74,1^\circ$ peuvent être indexés comme la forme cubique face centrée (cfc) du cuivre, en bon accord avec la littérature [77, 83, 88]. Aucun pic caractéristique des oxydes tels que CuO ou Cu₂O n'est détecté, laissant supposer que si une couche d'oxyde est présente, son épaisseur est très faible.

2.1.1.2 Purification à l'acide acétique glacial : désoxydation et retrait des résidus organiques

Les électrodes réalisées grâce au dépôt de la solution de Cu NF brute de synthèse se sont avérées être très peu conductrices, avec des gammes de conductivité très larges et peu reproductibles d'un essai à l'autre. Ce problème est supposé venir de la propension du cuivre à rapidement s'oxyder en présence d'oxygène ou à former des liaisons stables avec les groupements amine de l'ODA. L'acide acétique glacial (AAG) est connu pour réagir rapidement avec la couche d'oxyde natif présente en surface des films massif de cuivre pour la transformer en acétate de cuivre, la cinétique de réaction avec le Cu⁰ étant elle beaucoup plus lente [196]. En s'inspirant de cela, il a été décidé d'effectuer le même type de traitement sur les nanostructures.

Nous avons en effet observé une très forte amélioration de la conductivité du réseau de nanofils après traitement AAG, qu'il soit réalisé avant ou après dépôt des objets sur le substrat. Le détail du protocole réalisé est décrit en page 174.

Comme observé sur le cliché MEB a) de la Figure 2.3, même après plusieurs lavages des résidus de matière organique sont toujours présents à la fois sur le substrat et sur

les nanofils. Cela entraîne une forte résistivité électrique en limitant le contact inter-objets. Après 3 minutes de traitement AAG, le substrat ne présente plus de traces et le réseau de nanofils est conducteur malgré la persistance de résidus organiques sur les objets (Figure 2.3 b)).

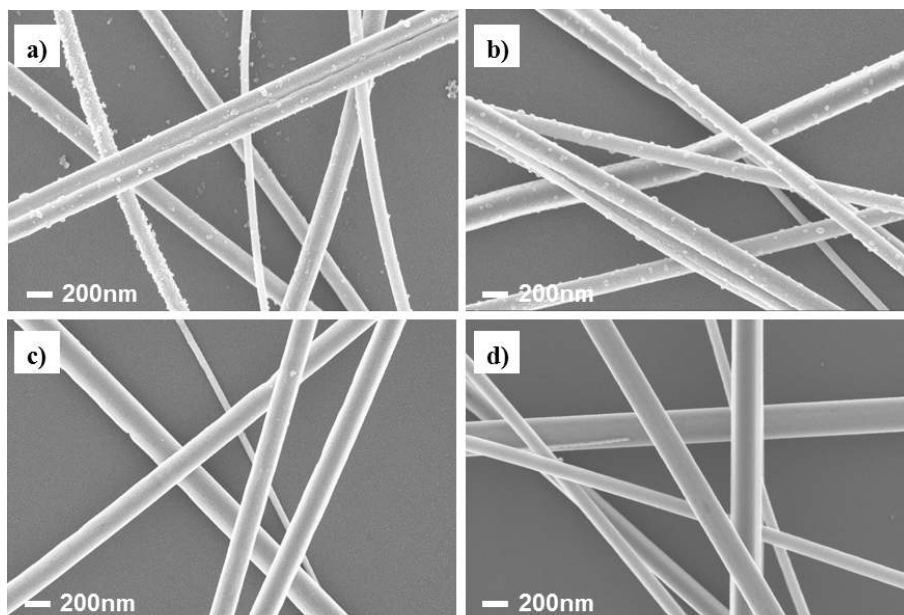


FIGURE 2.3 – Clichés MEB de Cu NF a) avant traitement AAG et après b) 3 min ; c) 5 min et d) 30 min de traitement.

Après 5 minutes du même traitement, la surface des nanostructures apparaît très lisse et « propre » (Figure 2.3 c)), les propriétés électriques sont considérablement améliorées comme reportées dans la Table 2.1. Il peut être noté que même après 30 minutes de contact avec l'AAG, les nanofils de cuivre ne sont pas détériorés et les caractéristiques électriques sont quasiment identiques. Les principes de fonctionnement des appareils de caractérisation des performances optoélectroniques des électrodes (mesure 4P et spectroscopie UV-Vis) figurent en Annexes B et C.

Traitement AAG (min)	Aucun	3	5	30
Résistance carrée à T(550 nm) = 92 % (Ω/\square)	$> 10^6$	128 ± 90	15 ± 4	17 ± 7

TABLE 2.1 – Influence du temps de traitement acide acétique glacial sur la résistance carrée de l'électrode.

Le rôle du traitement AAG est probablement double :

- tout d'abord les acides carboxyliques de l'AAG peuvent être enclins à réagir avec les groupements amines basiques des restants d'ODA utilisée lors de la synthèse hydrothermale. En effet, l'ODA joue le rôle d'agent réducteur mais aussi celui d'agent encapsulant [88]. Une très fine couche peut donc toujours encapsuler la surface des nanofils, induisant une résistance de contact importante aux jonctions entre deux objets qui limite la conductivité du réseau. En protonant l'amine, l'AAG déstabilise probablement les interactions cuivre-amine, rendant de ce fait plus facile la solubilisation de l'ODA dans la phase liquide ;

- par ailleurs, comme mentionné précédemment, l'action de l'acide acétique sur l'oxyde de cuivre est connue pour conduire à la formation d'acétate de cuivre. Les oxydes de cuivre sont peu conducteurs par rapport au cuivre métal Cu^0 [167], ainsi, si leur présence est attestée, leur retrait pourrait aussi expliquer le changement de conduction du réseau.

La résistance électrique des électrodes réalisées à base de Cu NF traités AAG est stable après plusieurs jours, elle augmente cependant souvent de façon significative après quelques semaines. En effet, comme nous le verrons par la suite, la dégradation des performances électriques ne s'avère absolument pas reproductible d'un échantillon à l'autre. Pour réaliser l'essai décrit ci-après, nous nous sommes placés dans une situation défavorable en choisissant une électrode ayant particulièrement vieilli. Ainsi, après 2 mois de stockage sous air, la résistance carrée du dépôt est mesurée être de l'ordre de $2 \text{ k}\Omega/\square$, cette valeur bien supérieure à la mesure initiale ($32 \text{ }\Omega/\square$) laisse donc supposer l'oxydation des nanofils. Dans le but de confirmer notre seconde hypothèse, cette électrode a été immergée dans un bain d'AAG, la mesure après traitement révèle que la conductivité est proche de la valeur initiale, suggérant bien le retrait de la couche d'oxyde en surface par l'AAG.

Des analyses XPS ont été réalisées dans le but de corroborer cette observation. Ainsi, deux échantillons sur SiO_2 sont réalisés : un dépôt dense de Cu NF provenant de la solution brute de synthèse (lavages solvants réalisés) et un dépôt dense de Cu NF après traitement AAG de cette même solution (lavages solvants + AAG). Le traitement AAG de ce dernier a été effectuée en boîte à gant et les échantillons ont été ensachés pour être envoyés en caractérisations XPS. Le détail du principe de l'XPS figure en Annexe F.

Avant le traitement AAG, l'analyse des formes chimiques du pic $\text{Cu}2p_{3/2}$ du cuivre (Figure 2.4 a)) met en évidence la présence de deux contributions attribuées aux formes $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$ ($932,5 \text{ eV}$) et $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuCl}_2$ ($935,1 \text{ eV}$). Des satellites associés aux formes hydroxydes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sont également détectés ($\sim 944 \text{ eV}$).

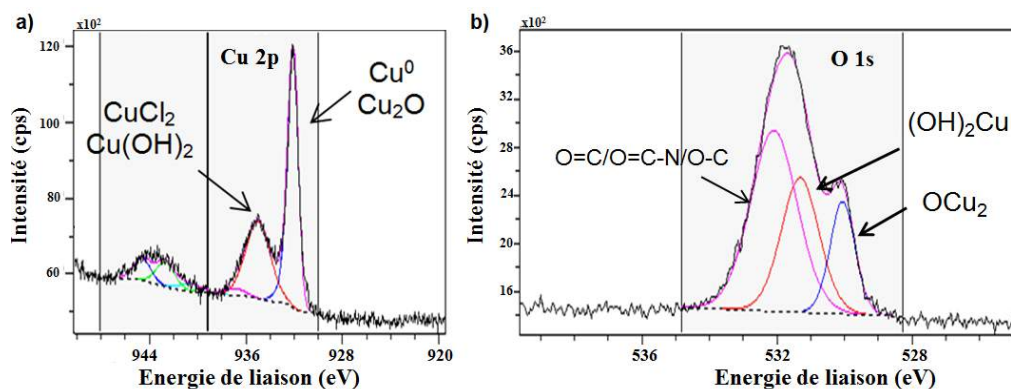


FIGURE 2.4 – Spectres XPS du pic a) $\text{Cu } 2p_{3/2}$ du cuivre et b) $\text{O } 1s$ de l'oxygène obtenus sur un réseau de Cu NF après les lavages solvants de la solution.

La résolution énergétique ($0,48 \text{ eV}$) ne permet pas la séparation des formes Cu^0 des formes Cu_2O ($\Delta\text{eV} < \text{résolution énergétique}$) ainsi que celle des formes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ des formes CuCl_2 ($\Delta\text{eV} < \text{résolution énergétique}$). Néanmoins, par corrélation avec la décomposition $\text{O } 1s$ de l'oxygène (Figure 2.4 b)) et les teneurs en chlore Cl^- , nous pouvons

calculer les concentrations en Cu_2O et CuCl_2 , et ainsi déduire celles de la forme métallique Cu^0 et de l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Le pic Auger du cuivre Cu_{LMM} permet également de mettre en évidence la présence de la forme élémentaire du cuivre, dont l'énergie de liaison est différente de la forme Cu_2O (Figure 2.5).

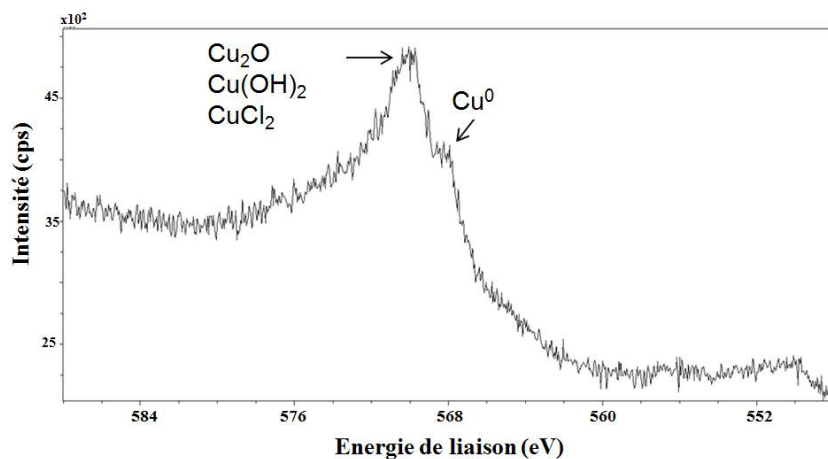


FIGURE 2.5 – Spectre Auger du cuivre Cu_{LMM} obtenu sur un dépôt de Cu NF non traité AAG.

Ainsi, les résultats de quantification et d'analyse chimique obtenus en surface de cet échantillon montrent que le cuivre est présent majoritairement sous forme oxyde Cu_2O (~ 44 % du cuivre total). Le reste du cuivre est détecté principalement sous forme hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (~ 22 % du cuivre total) et chlorure CuCl_2 (~ 29 % du cuivre total). Il est étonnant d'obtenir une telle proportion de CuCl_2 puisque la solution de couleur bleue avant synthèse attestait de sa dissociation en ions Cu^{2+} et Cl^- . Enfin, la forme métallique Cu^0 est très minoritaire et ne constitue que ~ 5 % du cuivre total. Il est important de garder à l'esprit que l'XPS est une technique d'analyse de surface, et seuls les dix premiers nanomètres sont sondés. Par rapport au diamètre des nanofils (souvent > 100 nm), la couche d'oxyde est donc très mince ce qui peut expliquer l'absence des pics caractéristiques des oxydes lors de l'analyse DRX (2.2 b)).

Par ailleurs, une contribution carbonée hydrogénée très importante accompagnée de groupements carbonés azotés (76 % atomique de carbone au total) est détectée en extrême surface de cet échantillon qui peut laisser penser à la présence d'octadécylamine, comme observé en MEB.

Après traitement AAG, l'analyse du pic Cu 2p3/2 révèle que le pic centré à 932,6 eV et correspondant aux contributions Cu^0 et Cu_2O domine largement le spectre. La superposition des deux spectres (en bleu les Cu NF lavés uniquement solvants ; en noir les Cu NF traités AAG) montre que l'épaule prononcée attestant de la présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et CuCl_2 n'est plus visible (Figure 2.6).

L'analyse chimique du pic O1s de l'oxygène (non présentée) révèle elle aussi l'absence du pic attribué aux hydroxydes, une faible contribution provenant de la liaison O- Cu_2 est tout de même présente (qui peut être imputée à une réoxydation non désirée suite au cours passage à l'atmosphère avant l'analyse XPS). Les satellites associés à $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ne sont par ailleurs plus observés.

Ainsi, dans le cas de l'échantillon traité AAG, l'analyse de l'extrême surface révèle que le cuivre est présent majoritairement sous forme réduite Cu^0 (65 % du cuivre total), bien que de faibles proportions de sulfure/sulfate de cuivre (pouvant potentiellement être associées à une contamination) et de Cu_2O soient également observées. Notons que la quantité de carbone détectée en surface est plus faible (60 % atomiques de carbone au total) ce qui pourrait peut-être provenir du retrait d'octadécylamine.

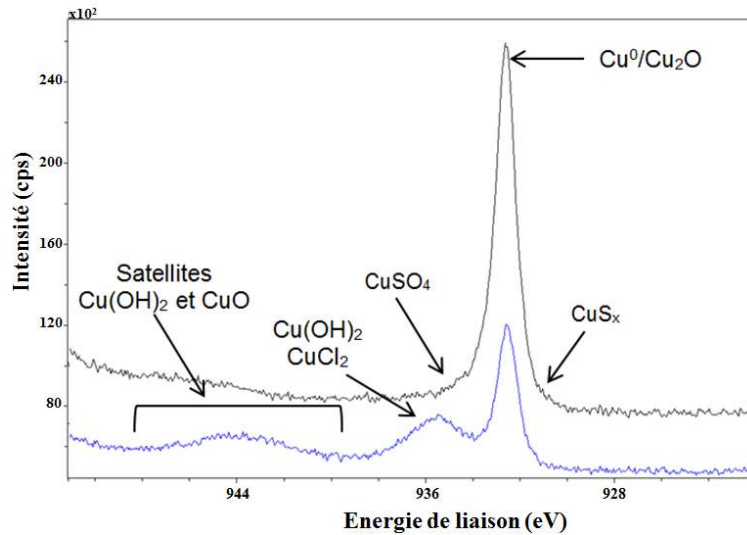


FIGURE 2.6 – Spectres XPS du pic Cu 2p_{3/2} d'un réseau de Cu NF avant (bleu) et après traitement AAG (noir).

Nos résultats XPS sont en bon accord avec ceux rapportés par Chavez et al. qui réalisent le même type de traitement sur un film mince de cuivre [196]. Nos mesures confirment ainsi le fait que le traitement AAG enlève bien la couche d'oxydes de cuivre de moindre conduction électrique, ce qui se traduit à l'échelle de l'électrode par une amélioration de la conductivité électrique. La très grande quantité de carbone observée sur l'échantillon non traité AAG peut laisser entendre une plus grande quantité d'ODA, il est toutefois difficile d'en être certain, d'autres techniques de caractérisation seraient plus adaptées (notamment la spectrométrie de masse à ionisation secondaire - SIMS).

2.1.2 Réalisation d'électrodes transparentes et caractéristiques associées

Plusieurs méthodes de dépôt ont été envisagées, telles que la nébulisation de la solution (spray), la tournette ou encore le trempage. Cependant, malgré de nombreux essais, dans chacun des cas cités précédemment la faible adhésion des nanofils sur le substrat (même avec des traitements de surface), leur très grande longueur ou encore l'orientation préférentielle des objets inhérente à la technique ne nous ont pas permis d'obtenir des électrodes fonctionnelles.

Notre choix s'est donc porté sur une méthode de dépôt par transfert très simple à mettre en œuvre et ne nécessitant aucune étape en température ou de fonctionnalisation du substrat. Le réseau de Cu NF est réalisé par filtration de la solution contenant les nanofils à travers un filtre Téflon®.

2.1.2.1 Méthode de dépôt par transfert

En effet, comme illustré en Figure 2.7, la solution de nanofils est déposée à la goutte sur un filtre en Téflon®, l'aspiration sous vide permet l'évacuation du solvant. Le film déposé est ensuite transféré lorsque le filtre est encore humide sur le substrat d'intérêt uniquement par pression manuelle.

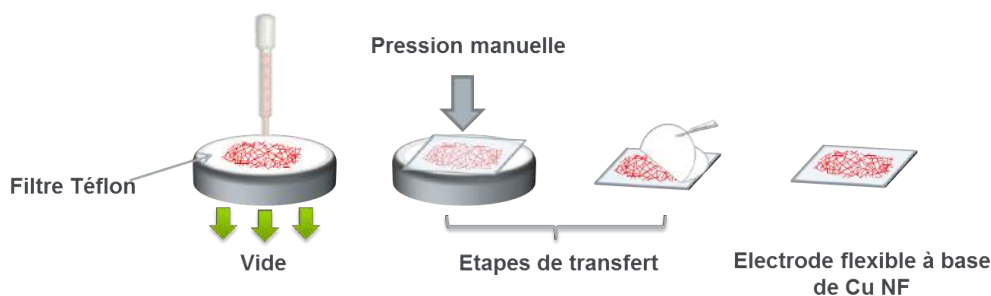


FIGURE 2.7 – Procédé de fabrication d'une électrode flexible à base de Cu NF.

Notons que bien que rapide et très bon marché, cette méthode de dépôt s'avère toutefois peu reproductible et limite la taille des électrodes au diamètre du filtre, à savoir $3 \times 3 \text{ cm}^2$ dans notre cas.

2.1.2.2 Caractéristiques électriques et optiques des électrodes

L'objectif premier de ce travail de thèse est la réalisation d'électrodes transparentes flexibles hautement performantes ; tout l'enjeu du sujet se trouve dans cet intitulé et réside donc dans l'obtention du meilleur compromis entre conductivité électrique et transparence. La Figure 2.8 présente les principales caractéristiques électriques et optiques des électrodes réalisées à base de nanofils de cuivre sur substrat flexible (PEN).

L'évolution de la transmittance totale (à 550 nm) en fonction de la résistance carrée du dépôt est tracée en Figure 2.8 a). Les mesures ont été réalisées en utilisant le substrat comme référence afin de s'en affranchir et pouvoir ainsi comparer toutes les électrodes. Ce choix est discuté dans le cas des nanofils d'argent dans la suite du manuscrit (§ 2.2.2.2).

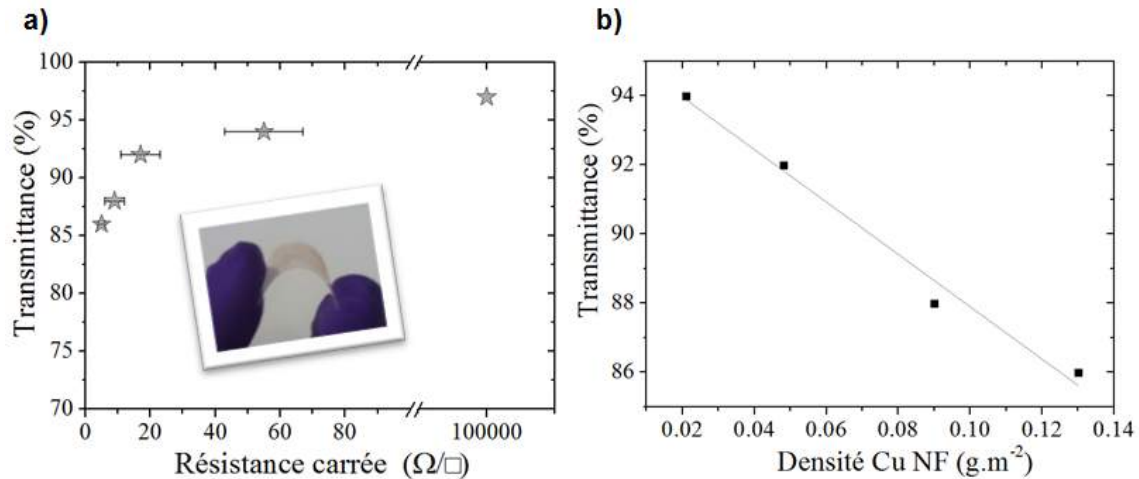


FIGURE 2.8 – Évolution de la transmittance totale (à 550 nm) des électrodes à base de Cu NF en fonction de a) leur résistance carrée (la photographie en encart montre une électrode flexible sur substrat PEN), b) la densité de nanofils en surface.

Ainsi, un excellent compromis transparence/conductivité est obtenu, par exemple, les électrodes démontrent des résistances carrées de $9 \pm 3 \Omega/\square$, $17 \pm 6 \Omega/\square$ et $55 \pm 12 \Omega/\square$ pour des valeurs de transmittance totale de 88 %, 92 % et 94 % respectivement. Au-dessus de $T(550) = 97$ % les électrodes ne sont plus conductrices, indiquant ainsi le dépassement du seuil de percolation.

Comme présenté dans la littérature, nous retrouvons bien dans notre cas une évolution linéaire de la transmittance de l'électrode en fonction la densité de nanofils en surface (Figure 2.8 b)). Cette dernière est évaluée par comptage du nombre nanofils et mesure de leurs dimensions sur des clichés MEB. Elle est approximativement de $0,021 \text{ g/m}^2$ de Cu NF à $T(550) = 94$ %. Il est important de noter que d'un point de vue réalisation, notre protocole ne nécessite pas l'utilisation de procédés physiques tels que des recuits hautes températures ($> 170^\circ\text{C}$) [83], très souvent couplés à des post-traitements sous gaz neutres [26, 29, 168]. La mise au point du traitement acide acétique glacial a permis l'obtention d'électrodes fonctionnelles à basse température, rendant ainsi notre procédé compatible avec la fabrication de dispositifs uniquement par des étapes de dépôt en solution. C'est un atout de notre procédé car ce critère est recherché notamment pour les systèmes multicouches souvent sensibles aux températures élevées.

La Figure 2.9 a) présente les spectres de transmittance de différents matériaux conducteurs sur une large plage de longueurs d'onde. Alors que l'ITO ou le PEDOT:PSS absorbent la lumière dans le proche infrarouge (zone grise), les électrodes à base de Cu NF, comme celles à nanotubes de carbone (NTC), démontrent une transmittance quasiment constante sur toute la gamme spectrale mesurée. Cette caractéristique peut s'avérer avantageuse notamment pour des dispositifs tels que les cellules solaires à large spectre d'absorption [4].

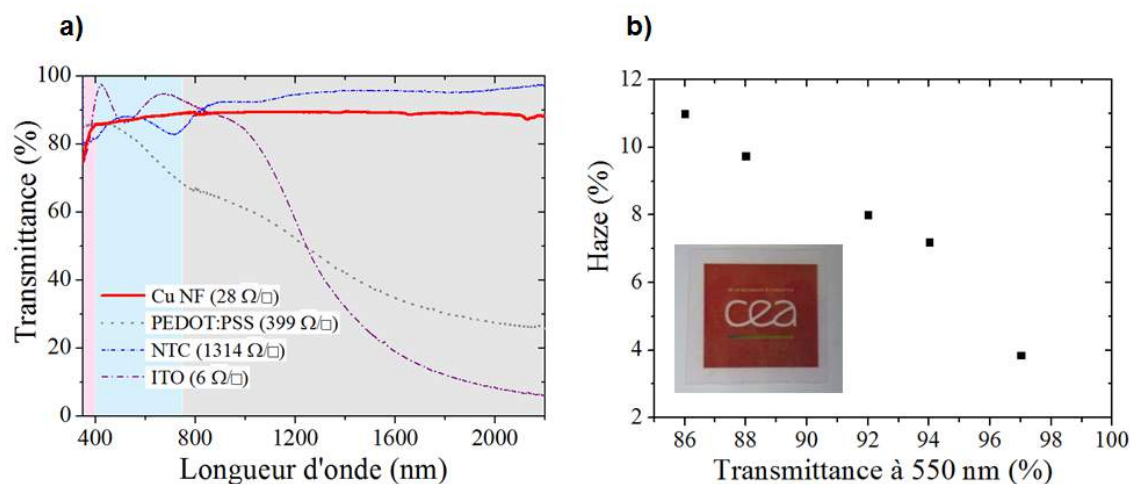


FIGURE 2.9 – a) Évolution de la transmittance totale des électrodes à base de Cu NF en fonction de la longueur d'onde (différentes régions UV (rose) Visible (bleue) et proche IR (grise) sont tracées) pour plusieurs matériaux conducteurs transparents connus. b) Évolution de la valeur du haze en fonction de la transmittance totale des électrodes (à 550 nm). En encart : photographie d'une électrode de 9 cm² à base de Cu NF sur PEN posée sur le logo CEA.

Enfin, l'évolution du facteur haze en fonction de la transmittance de l'électrode (et donc de la densité de nanofils en surface) est tracée en Figure 2.8 b). Comme décrit dans le chapitre précédent (§ 1.3.3.1) et détaillé en Annexe C, le facteur haze est une façon de quantifier la proportion de lumière diffusée par un film. Ce paramètre peut s'avérer limitant pour certains dispositifs, les valeurs attendues sont donc directement dépendantes de l'application visée et il n'existe pas de valeur idéale absolue. En parfait accord avec la littérature, les valeurs de haze apparaissent comme étant très dépendantes de la densité du réseau [30,115,116,157]. En effet, un haze de 11 % est mesuré à 86 % de transparence alors qu'il est seulement de 4 % à $T(550) = 97$ %. Cette observation était attendue puisqu'une forte densité de nanofils augmente la diffusion lumineuse. Il n'existe pas à notre connaissance d'autres études rapportant la mesure du haze d'électrodes à base de Cu NF, il est toutefois possible de comparer ces valeurs avec celles rapportées pour les Ag NF ou pour l'ITO. Par exemple, les couches d'ITO présentent généralement des valeurs de haze de l'ordre de 1 à 2% [93]. Ainsi, dans le cas des nanofils de cuivre, les valeurs sont nettement plus élevées (notamment à cause de leur diamètre parfois très important). L'utilisation de telles nanostructures offre néanmoins l'avantage de pouvoir moduler ce paramètre en fonction des applications visées.

Peu d'équipes ont rapporté la réalisation de réseaux percolants de nanofils de cuivre démontrant des propriétés optoélectroniques satisfaisantes. En comparant nos résultats avec la littérature, comme illustré par la Figure 2.10, nous nous situons à l'état de l'art, en nous démarquant toutefois par le développement d'un traitement chimique en solution (AAG) et à température ambiante.

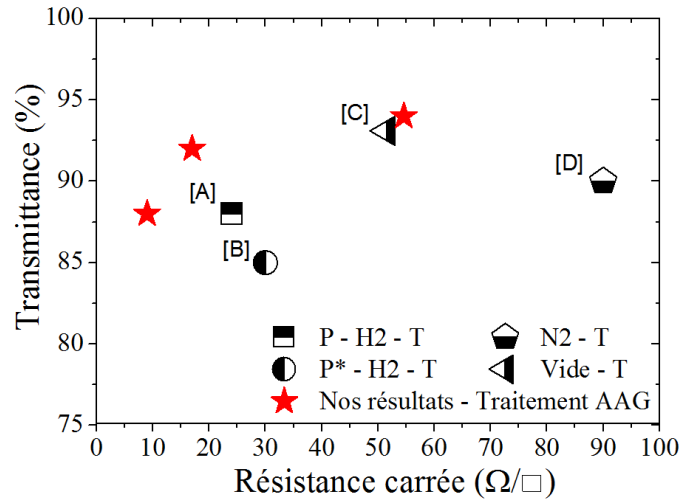


FIGURE 2.10 – Comparaison des meilleures performances électro-optiques d'électrodes à base de Cu NF synthétisés en solution et obtenues après différents post-traitements. (P = Pression ; P* = Plasma ; H₂, N₂ = atmosphère d'hydrogène et d'azote respectivement ; T = Thermique, Vide). [A] : Pression (4 GPa) et recuit sous H₂ à 175 °C pendant 30 min [80]. [B] : Traitement plasma et recuit sous H₂ à 175 °C pendant 30 min [26]. [C] : Recuit sous vide à 200 °C pendant 1 h [83]. [D] : Recuit sous H₂ et N₂ à 300 °C [29].

En effet, les résultats des quatre équipes présentés dans ce graphique ont été obtenus avec des recuits à des températures comprises entre 175 °C et 300 °C. Ce post-traitement n'est par ailleurs jamais réalisé à l'air mais toujours en atmosphère contrôlée (sous vide [83] ; hydrogène [26, 80] ; mélange hydrogène - azote [29]). Cela complexifie considérablement le procédé d'élaboration.

2.1.2.3 Topologie de surface des électrodes à Cu NF

La rugosité des électrodes est un facteur très important pour l'intégration des nanofils de cuivre dans certains dispositifs. En effet, la réalisation de cellules photovoltaïques ou de diodes électroluminescentes repose sur un empilement de plusieurs couches de matériaux différents. Chacune a un rôle bien déterminé et la présence de nanostructures de grandes dimensions ou redressées peut nuire aux performances du système.

Mesurer la rugosité des électrodes réalisées à partir de Cu NF n'est pas simple. En effet, comme le montre le cliché MEB de la Figure 2.11 a), des nanostructures de très grandes dimensions sont présentes. Par ailleurs, l'extrême longueur des nanofils se traduit par l'obtention d'un maillage avec de larges espaces entre les objets (très souvent supérieurs à 20 μm). Nous avons choisi néanmoins de réaliser la mesure de rugosité grâce à un microscope à force atomique (AFM - principe de fonctionnement en Annexe E.1). Or, l'AFM reste une technique locale et bien que la taille de balayage maximale soit de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, le plus souvent des balayages de plus petites tailles sont réalisés (afin de limiter les problèmes de non linéarité de la réponse du piézoélectrique). Ainsi, un balayage AFM ne sera pas représentatif de l'ensemble de l'électrode.

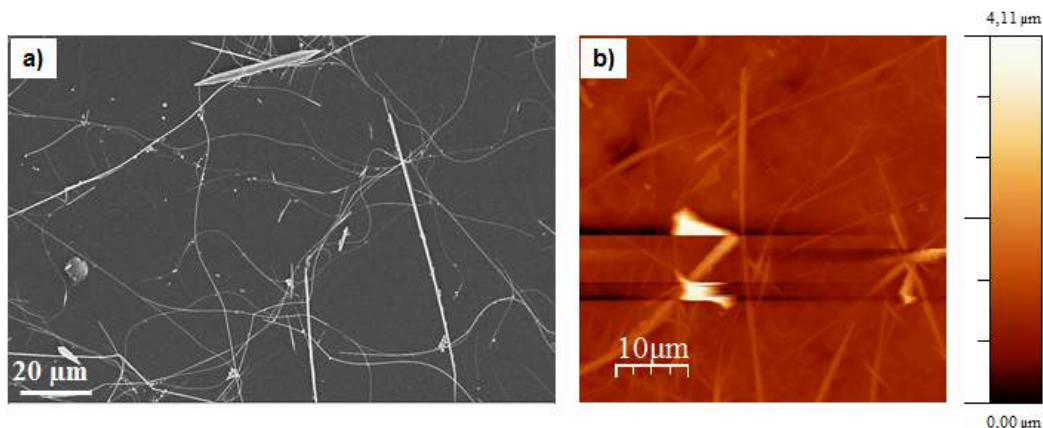


FIGURE 2.11 – a) Cliché MEB et b) scan AFM d'un dépôt de Cu NF sur PEN.

De plus, même si la hauteur maximale mesurable avec notre AFM est de l'ordre de 6 à 7 μm , la présence de gros objets entraîne souvent le « décrochage » de la pointe AFM et la perte de contact avec la surface. Typiquement, sur le scan $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ présenté en Figure 2.11 b), les lignes horizontales visibles sur les nanostructures de grande hauteur atteste de la difficulté d'imager de manière stable. Sur cette zone, l'électrode présente une rugosité RMS (R_{rms}) de 320 nm avec une hauteur maximale Z_{max} de 4,11 μm . Ces valeurs sont difficilement compatibles avec la réalisation de cellules solaires puisque les couches de matériaux organiques constitutives de l'empilement dépassent rarement 200 nm.

De par leurs dimensions, les sous-produits pourraient toutefois être probablement retirés avec la mise en place d'un protocole de décantation optimisé.

2.1.2.4 Un pas vers l'intégration : dépôt de PEDOT:PSS

Après être parvenus à réaliser des électrodes à base de Cu NF démontrant des performances comparables à celles de l'ITO, nous nous sommes intéressés à l'étude de la fabrication de films hybrides Cu NF - PEDOT:PSS. En effet, le PEDOT:PSS est un polymère conducteur communément utilisé en tant que couche d'injection de trous dans les dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires. Le côté filmogène de ce polymère pourrait par ailleurs permettre de diminuer la rugosité importante du réseau de Cu NF.

Comme discuté précédemment, les électrodes réalisées avec les nanofils bruts en sortie de synthèse ne sont pas conductrices sans un traitement à l'acide acétique glacial. Nous avons donc essayé d'associer le PEDOT:PSS avec les Cu NF afin d'améliorer les propriétés (conduction, stabilité, rugosité, adhésion) des réseaux comme parfois démontré pour les Ag NF [32, 73, 112, 150].

Ainsi, une fine couche de PEDOT:PSS ($\sim 50 \text{ nm}$) est déposée à la tournette (rotation à 5000 tr/min durant 50 s) par-dessus un réseau de Cu NF (non traités acide). Afin d'étudier les propriétés optoélectroniques du composite Cu NF - PEDOT:PSS par rapport à celles des Cu NF traités AAG, les résistances carrées ont été mesurées et tracées en fonction de la transmittance pour les deux matériaux (Figure 2.12 a)). La couche de 50 nm de PEDOT:PSS seule n'est que très peu conductrice ($R_{\square} = 3.10^5 \Omega/\square$ à $T(550) = 98 \%$). Les électrodes composites quant à elles présentent des résistances carrées de 24 et 46 Ω/\square à 91 et 93 % de transmittance respectivement (ronds rouges sur le graphique), ce qui est similaire à ce qui est obtenu après traitement AAG (étoiles noires). Notons que dans

les deux cas, en s'approchant du seuil de percolation, la plus faible densité de nanofils (correspondant à une plus grande transparence du réseau) se traduit par la diminution de l'homogénéité des propriétés de conduction, comme en atteste l'augmentation des valeurs de l'écart type (en accord avec les observations de Wiley [26]). Ainsi, une couche de 50 nm

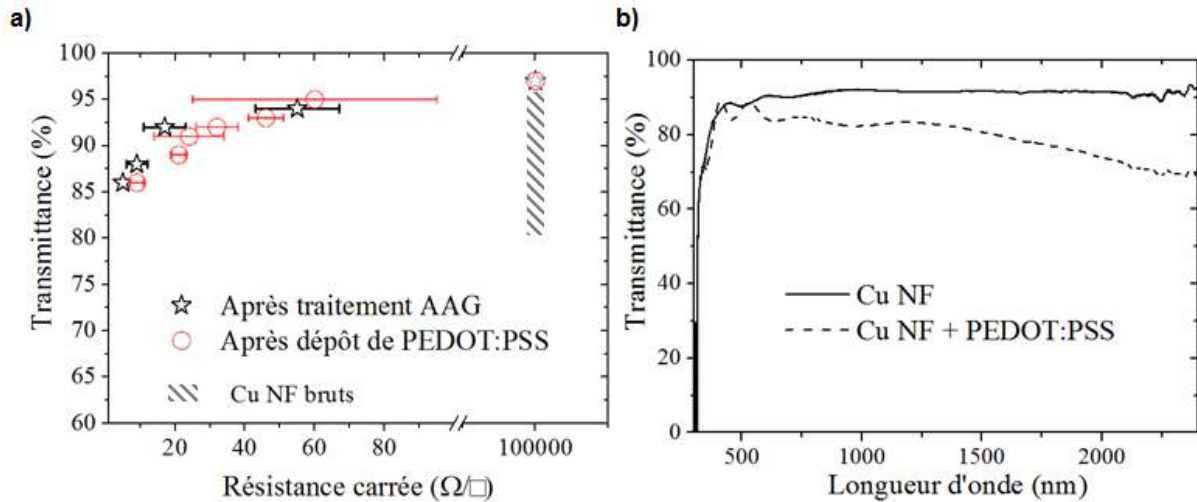


FIGURE 2.12 – a) Évolution de la résistance carrée en fonction de la transmittance (à 550 nm) pour des électrodes à base de Cu NF après traitement AAG ou après dépôt de PEDOT:PSS. Rectangle gris hachuré : propriétés des électrodes à base de Cu NF bruts de synthèse. b) Influence de la présence d'une couche de PEDOT:PSS sur l'évolution de la transmittance des électrodes à base de Cu NF selon la longueur d'onde.

de PEDOT:PSS sur le réseau de Cu NF bruts de synthèse (uniquement lavages solvants) conduit à des niveaux de conduction électrique similaires à ceux des Cu NF traités AAG.

Leurs propriétés optiques ont été examinées par spectroscopie UV-Vis-IR. Comme observé en Figure 2.12 b), après dépôt de PEDOT:PSS, les électrodes voient leur transmittance considérablement diminuer dans le proche IR, mais aussi légèrement dans le visible. Ceci est cohérent avec les propriétés d'absorption connues du polymère conducteur (présentées pour épaisseur plus grande en Figure 2.9 a)). Notons toutefois que la présence de PEDOT:PSS entraîne aussi l'apparition de franges d'interférence dans le visible.

La très nette modification de la conductivité électrique du dépôt de Cu NF bruts de synthèse en présence de PEDOT:PSS peut être attribuée à plusieurs phénomènes majeurs. Tout d'abord, le dépôt de polymère peut *laminer les nanofils*, augmentant ainsi le contact entre les objets. Ceci a déjà été rapporté pour les Ag NF [112, 150]. Les clichés MEB en Figure 2.13 a) et b), montrent une vue à 45 ° avant et après dépôt du polymère conducteur. Avec le PEDOT:PSS les nanofils sont couchés les uns sur les autres, assurant ainsi l'amélioration des connections électriques. Le cliché c) confirme aussi que malgré sa faible épaisseur, le polymère recouvre complètement le réseau après dépôt.

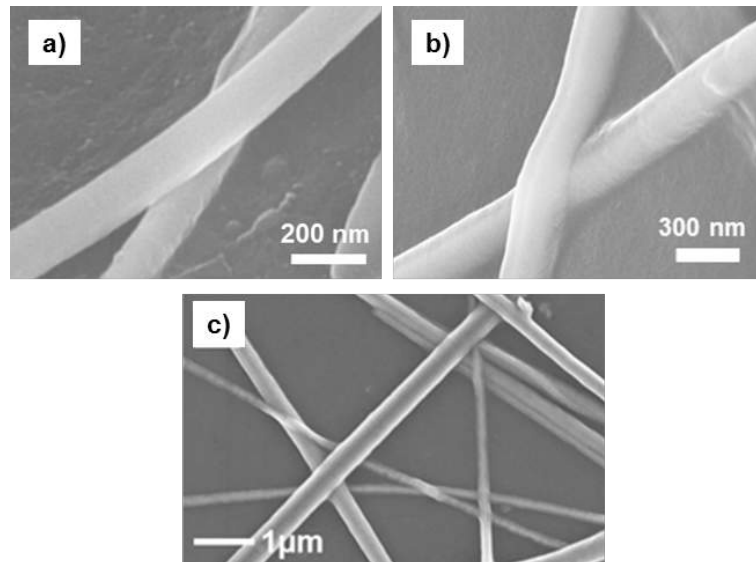


FIGURE 2.13 – Clichés MEB obtenus avec un angle de 45° d'un contact entre deux nanofils de cuivre a) avant dépôt et b) après dépôt de PEDOT:PSS. c) Réseau de Cu NF parfaitement recouvert par le film de polymère conducteur.

Toutefois pour vérifier le rôle de laminage et le décorrélérer du côté conducteur du PEDOT:PSS, une couche d'épaisseur similaire (~ 50 nm) de polymère isolant électrique (polystyrène) est déposée sur un film de Cu NF bruts de synthèse. Aucune amélioration de conductivité n'est alors observée. Il peut donc être déduit de cette expérience que l'effet de plaquage de la couche de PEDOT:PSS ne permet pas ici d'expliquer la très grande amélioration de conductivité électrique.

Bien sûr, le caractère conducteur de ce polymère joue très certainement un rôle clé dans la diminution de résistance. En comblant les espaces vides entre le réseau de nanofils, le *polymère électriquement actif* contribue à l'amélioration générale de la conductivité, soit en construisant éventuellement des chemins conducteurs entre les nanofils non connectés soit tout simplement en diminuant la résistance de contact entre les objets. Toutefois, cette explication ne peut pas non plus suffire en elle-même à expliquer le passage d'un réseau de Cu NF quasiment isolant ($> 10^6 \Omega/\square$) à une électrode démontrant des propriétés électriques égales à celles de l'ITO, simplement en déposant un matériau peu conducteur ($\sim 10^5 \Omega/\square$).

Nous supposons que la principale raison est certainement le *caractère acide de ce polymère* (présentant un pH de 2,5). En effet, il pourrait ainsi agir comme l'AAG en retirant les traces d'oxyde natif ou d'ODA présentes le long des nanofils, rendant de ce fait le contact ohmique à la jonction des nanofils. Dans le but d'étayer cette hypothèse, l'expérience suivante a été entreprise : un réseau de Cu NF dont les propriétés électriques se sont nettement dégradées au cours du temps est utilisé (après traitement AAG : R_{\square} initiale = $32 \Omega/\square$; après 60 jours de stockage à l'air : $R_{\square} = 400 \Omega/\square$). Le traitement AAG ayant été réalisé initialement, l'augmentation de résistivité de la couche au cours du temps est donc causée par la re-oxydation des nanofils. Après dépôt de PEDOT:PSS sur cette électrode, il apparaît que les performances initiales sont retrouvées, le polymère agissant comme un « régénérateur » d'électrodes après oxydation des nanostructures.

Il serait intéressant de tester un PEDOT:PSS moins acide (non disponible au laboratoire), car cela permettrait de trancher clairement sur l'action principale de ce polymère (acidité ou conductivité) à la base de ce changement drastique de propriétés électriques.

Un autre avantage non négligeable de ce matériau hybride Cu NF - PEDOT:PSS est l'amélioration de *l'adhésion du film* sur le substrat. Pour estimer cette modification, un test de pelage, communément appelé test du scotch, est réalisé sur les électrodes à base de Cu NF, avec ou sans dépôt de PEDOT:PSS. Les photographies prises avant, pendant et après le pelage du scotch sont présentées en Figure 2.14.

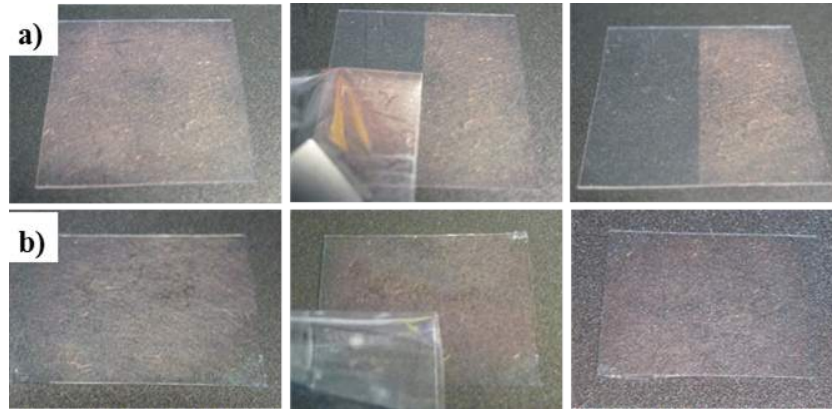


FIGURE 2.14 – Test de pelage effectué sur un réseau dense de Cu NF, a) avant b) après dépôt d'une couche de PEDOT:PSS. Les dépôts sont effectués sur du PEN de $125\ \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Comme beaucoup de nanostructures 1D, le réseau de nanofils ne démontre aucune adhésion sur le substrat plastique (Figure 2.14 a)). Cependant, après dépôt d'une couche de 50 nm de PEDOT:PSS, le film conducteur s'avère très robuste et adhère au substrat de sorte que la résistance carrée est totalement conservée après retrait du scotch (Figure 2.14 b)).

2.1.2.5 Stabilité à l'air des électrodes

Comme nous l'avons déjà entrevu dans le paragraphe précédent, le cuivre démontre une certaine propension à l'oxydation. Afin d'étudier plus en détails l'influence de ce phénomène sur l'évolution de la conductivité du réseau de nanofils traité AAG, la résistance carrée de plusieurs électrodes stockées à l'air et à l'abri de la lumière a été mesurée au cours du temps. Ayant remarqué que les nanofils se sectionnent facilement lors de la mise en contact avec la sonde de mesure 4P, il a été décidé d'effectuer les mesures à des intervalles de temps espacés afin de préserver le réseau.

Ainsi, plusieurs tendances ressortent de ce suivi comme le montre la Figure 2.15 a). Il apparaît tout d'abord qu'après 8 mois de stockage dans le laboratoire, à l'abri de la lumière, la modification de résistance carrée des électrodes est très dépendante de la densité de nanofils déposés (donc de la transmittance).

En effet, une électrode qui présente une transmittance à 550 nm de 92 % voit sa résistance carrée multipliée par un facteur proche de 9, là où celle d'une électrode à $T(550) = 88\%$ ne l'est que d'un facteur 5. Effectivement, si moins de chemins percolants sont présents, i. e. si l'électrode est plus transparente, la dégradation d'un nanofil aura des conséquences bien plus lourdes que dans le cas d'une densité d'objets plus élevée. Ainsi, les réseaux percolants les plus transparents (typiquement $T(550) = 93\%$) ne

s'avèrent plus que très peu conducteurs après 8 mois. Notons par ailleurs que la taille des barres d'erreur augmente elle aussi avec le temps, laissant supposer une dégradation non homogène du réseau. La cinétique d'oxydation est probablement dépendante de la morphologie des nanofils (diamètre, défauts cristallins, etc.) et de la présence ou non de résidus organiques protégeant les surfaces. En outre, les mesures de résistance carrée s'avèrent parfois difficiles, voire impossibles, une des raisons peut être la rupture des objets lors de la pose des pointes ou l'application de ces dernières sur une zone déjà détériorée par une caractérisation antérieure.

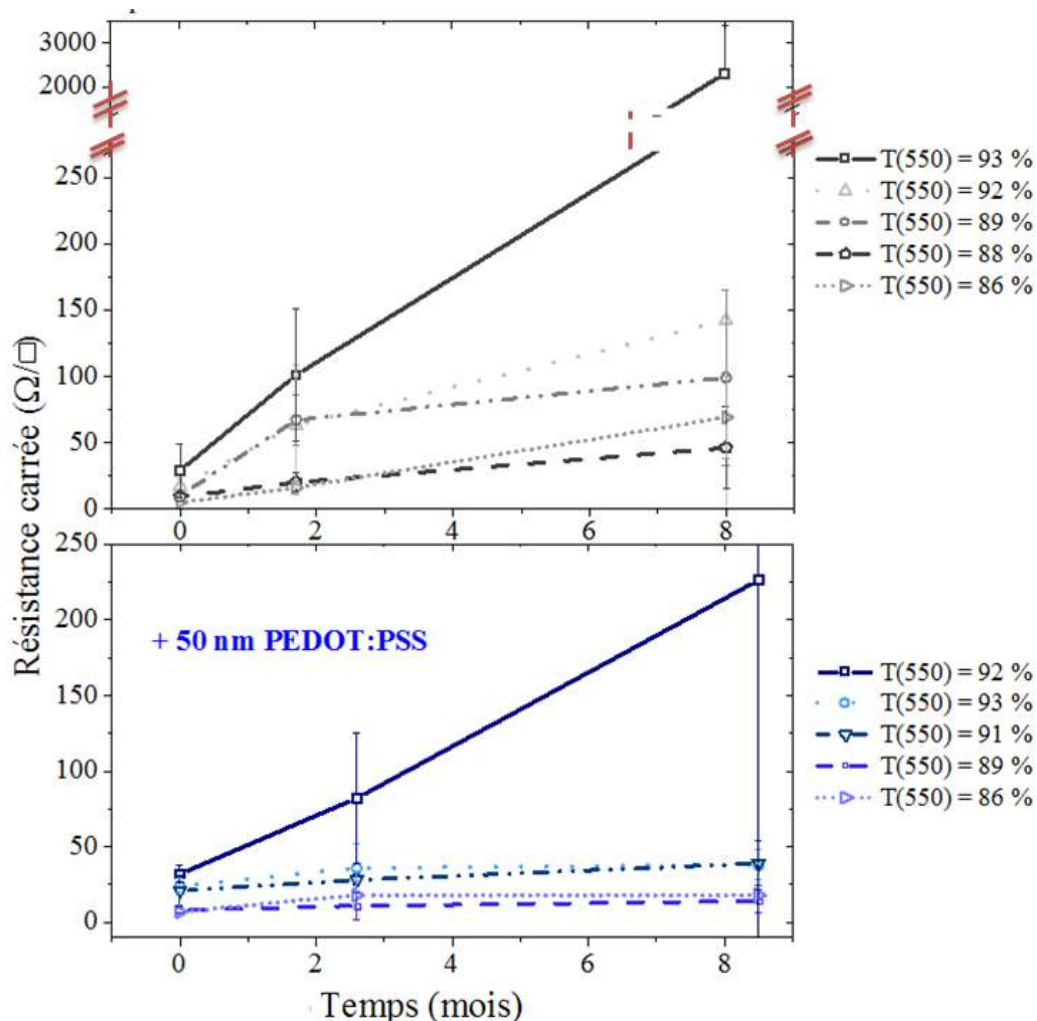


FIGURE 2.15 – Évolution de la résistance carrée des électrodes à base de Cu NF en fonction du temps de stockage à l'air a) avant et b) après dépôt d'une couche de PEDOT:PSS (50 nm) par-dessus le réseau de Cu NF pour différents niveaux de transparence.

Il est important de souligner que les cinétiques d'oxydation sont parfois très différentes d'une électrode à l'autre, certains échantillons démontrent en effet une perte très rapide de conductivité après seulement quelques semaines. Ce graphique illustre donc la tendance souvent observée et permet de soulever les problèmes de stabilité liés à l'utilisation de nanofils de cuivre. Une étude plus complète serait néanmoins nécessaire. Dans la littérature, plusieurs équipes ont rapporté le suivi de la stabilité des électrodes à base de Cu NF simplement stockées à l'air [25, 82, 83]. Les études ont été conduites durant au plus quatre mois et démontrent une légère augmentation de la résistance carrée des

dépôts (d'un facteur entre 1,5 et 2 pour des transmittances de 87 - 89 %), ce qui est proche de ce que nous observons (typiquement une augmentation d'un facteur proche de 2 à $T(550) = 88\%$). Toutefois, comme les résultats publiés se limitent à quatre mois de suivi, il nous est impossible de comparer nos résultats à plus long terme. Par ailleurs, ces travaux ne mentionnent pas de problèmes liés à la reproductibilité des mesures, nous ne pouvons donc pas déterminer si cette caractéristique est propre à notre procédé.

D'autre part, nous avons montré précédemment que le dépôt d'une fine couche de PEDOT:PSS sur le réseau de Cu NF bruts de synthèse permet l'obtention de performances similaires à celles obtenues après traitement acide. Ce polymère conducteur étant souvent présent dans les dispositifs multicouches organiques, il nous a semblé intéressant de suivre la stabilité du réseau de Cu NF à son contact, et ainsi anticiper sur une possible intégration des nanofils dans un système fonctionnel.

Le graphique b) de la Figure 2.15 présente l'évolution de la résistance carrée du composite mesurée au cours du temps. Il peut être constaté que, comme pour le réseau de Cu NF seuls, la modification de conductivité de la couche dépend de la densité de nanofils. De la même façon, plus les électrodes sont transparentes plus il est courant d'observer un manque de reproductibilité dans leur stabilité. Typiquement, la courbe bleue en trait plein de la Figure 2.15 b) est un exemple d'une électrode dont les performances se sont particulièrement dégradées après 8 mois. Toutefois, il semblerait que le plus souvent le dépôt de PEDOT:PSS protège le réseau de NF comme en atteste la plus faible augmentation de résistance carrée du composite après plus de 8 mois. En effet, l'augmentation moyenne, calculée dans les deux cas sur les 5 échantillons présentés sur le graphique de la Figure 2.15, révèle une élévation de + 2240 % de la résistance carrée des échantillons traités acide contre seulement + 196 % pour les électrodes recouvertes de PEDOT:PSS. De plus, comme l'indique la diminution des valeurs d'écart type sur les mesures, cette couche de polymère améliore aussi l'homogénéité des propriétés de conduction, notamment à long terme. L'équipe de Cui observe un comportement très différent en déposant une couche de PEDOT:PSS sur des nanofibres de Cu obtenues par électrospinning. En effet, après le recuit de 15 min à 120 °C réalisé après le dépôt du polymère conducteur, les auteurs rapportent une augmentation de la résistance carrée de la couche de nanofibres de Cu de six ordres de grandeur après contact avec le PEDOT:PSS [131].

L'observation au MEB après près de un an d'une électrode à base de Cu NF, recouverte ou non de PEDOT:PSS, confirme la différence de stabilité. En effet, sur les clichés a) et b) de la Figure 2.16, sans dépôt de PEDOT:PSS, les nanofils ont un aspect bien différent de celui habituellement observé. Des excroissances sont présentes tout le long des nanostructures, faisant ainsi penser à des fils barbelés. Toutefois, même après un an de stockage, certains nanofils ne présentent pas cette morphologie, ce qui est en accord avec la perte de conductivité électrique non homogène à l'échelle de l'électrode. Ce phénomène n'a jamais été observé sur une électrode fraîchement réalisée. L'immersion dans l'AAG de cet échantillon vieilli entraîne la disparition des excroissances. Cela laisse donc supposer que l'apparition de ces dernières est causée par l'oxydation des nanofils.

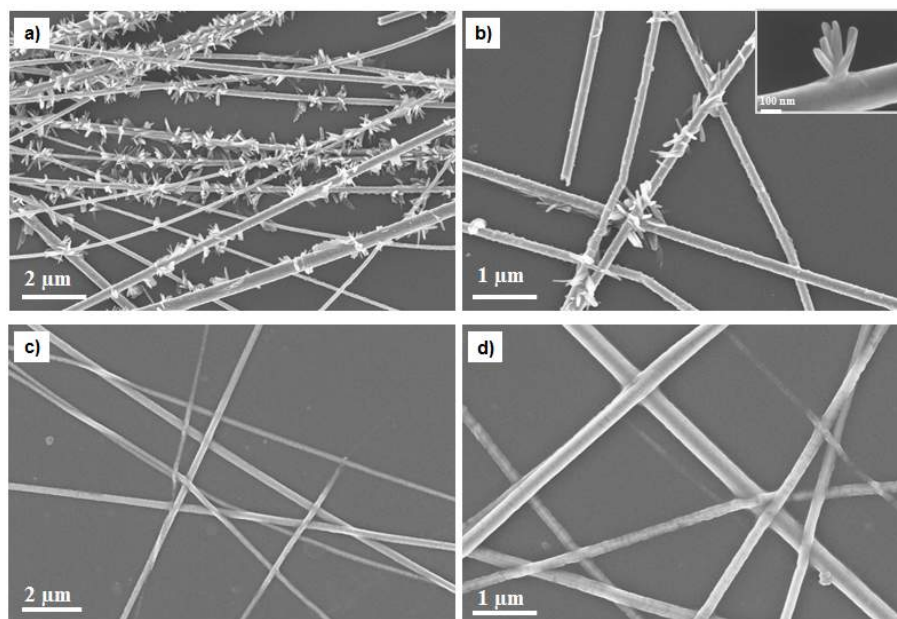


FIGURE 2.16 – Clichés MEB de réseaux de Cu NF a) et b) seuls ; c) et d) recouverts par une couche de PEDOT:PSS (50 nm), un an après leur dépôt sur PEN.

Lorsqu'une couche de PEDOT:PSS est déposée sur le réseau de Cu NF (Figure 2.16 c) et d)), ce type d'excroissances n'est pas visible, les nanofils ne semblent pas détériorés et les clichés MEB sont semblables à ceux réalisés initialement (cf. Figure 2.13). Le caractère acide de ce polymère conducteur limite probablement l'oxydation. Sa présence peut aussi jouer le rôle de couche de protection pour les gaz atmosphériques (notamment de l'oxygène).

Cette étude a permis d'entrevoir les problématiques liées à la stabilité des électrodes à base de Cu NF. Il a pu être observé que lors du stockage à l'air, les réseaux démontrent une perte de conductivité non négligeable et peu reproductible, sans être totalement critique puisque mis à part les électrodes très transparentes, après 8 mois la résistance carrée est très souvent inférieure à $100 \Omega/\square$. Dans la littérature, des études de stabilité sous contraintes ont toutefois montré une plus forte oxydation des objets en atmosphère humide, dans divers solvants ou encore lors de recuit en température [131, 168]. Néanmoins, comme aperçu précédemment avec la réalisation de notre composite Cu NF - PEDOT:PSS, ces équipes ont apportées d'autres solutions telles que le dépôt d'une couche barrière d'oxyde de graphite ou d'AZO ; améliorant ainsi considérablement les tenues thermiques et chimiques de l'électrode.

2.1.3 Conclusion sur les nanofils de cuivre

Nous avons donc développé un nouveau protocole permettant la réalisation d'électrodes transparentes flexibles à base de Cu NF démontrant de très bonnes performances. Les nanofils sont synthétisés selon une méthode hydrothermale, dépourvue d'hydrazine, n'utilisant que du CuCl_2 , de l'ODA et de l'eau DI. Le traitement acide acétique glacial de la solution de nanofils, ou du réseau après dépôt, a permis l'obtention de couples transmittance/résistance carrée parmi les meilleurs rapportés concernant les Cu NF à l'heure

actuelle. Le procédé de fabrication des électrodes est conduit à température ambiante et ne nécessite pas de post-traitements tels que des recuits en température ou des plasmas oxydants. Nous avons également démontré la fabrication d'un matériau hybride Cu NF - PEDOT:PSS présentant des performances optoélectroniques tout autant satisfaisantes et permettant de surcroît une amélioration des propriétés d'adhésion et de stabilité. Ces travaux ont été valorisés grâce à la publication d'un article dans le journal Nano Research [197].

Cependant, des améliorations peuvent encore être apportées. Tout d'abord, le dépôt par transfert, bien que rapide et peu coûteux, ne permet pas la réalisation d'électrodes de grande surface et manque de reproductibilité. En sectionnant les nanofils, la mesure 4P ne s'avère pas non plus la méthode la plus adéquate pour caractériser la conductivité des électrodes. De plus, du fait de la présence de sous-produits de grandes tailles, la rugosité des électrodes à base de Cu NF est très importante. Cela risque de provoquer des courts-circuits dans le cas de l'intégration des électrodes dans des dispositifs multicouches tels que les cellules solaires. La mise en place d'un protocole de décantation adapté pourrait néanmoins peut-être permettre de limiter la présence de ces sous-produits de grandes dimensions. Enfin, les oxydes de cuivre étant peu conducteurs au regard du Cu métal, l'oxydation du réseau qui entraîne une dégradation des propriétés électriques des électrodes est problématique pour prétendre un jour à une industrialisation. Dans les dispositifs ces dépôts seront certes très souvent recouverts par une couche de protection ou par un autre matériau, ralentissant de ce fait leur oxydation, malheureusement à l'échelle du laboratoire ce comportement peu reproductible est critique.

Bien que démontrant incontestablement un certain potentiel, ces multiples raisons, liées aux résultats de nos études parallèlement menées sur les nanofils d'argent, ont motivé notre choix de ne pas approfondir les essais sur les Cu NF et de concentrer plus d'efforts sur les Ag NF. Ainsi, même si quelques essais ont montré que la stabilité électrique des électrodes à Cu NF semblait être conservée en flexion, nous n'avons pas réalisé d'étude détaillée de cette caractéristique. La suite de ce chapitre et du manuscrit sera donc consacrée principalement aux Ag NF : nous présenterons les différents résultats obtenus, de la synthèse des nanostructures aux propriétés des électrodes réalisées.

2.2 Nanofils d'argent

2.2.1 Un procédé simple et contrôlé

Au début de ce travail de thèse, un protocole de synthèse des nanofils d'argent était en place dans le laboratoire. L'un des points critiques concernant la synthèse de nano-objets est son manque de reproductibilité. En effet, la moindre variation, même minime, peut engendrer de lourdes conséquences sur le produit de synthèse obtenu. Ainsi, avant de valider toute modification structurale, une étude statistique détaillée est nécessaire. Deux étapes sont à distinguer : la synthèse en elle-même et le procédé de purification. Les études paramétriques sont déjà bien décrites dans la littérature [46, 64]. De ce fait, les nanofils synthétisés au laboratoire ayant des dimensions tout à fait satisfaisantes, nous n'avons pas cherché à les modifier mais plutôt à nous concentrer sur les étapes de purification et sur l'obtention d'un procédé fonctionnel et reproductible.

2.2.1.1 Optimisation de la synthèse des nanofils d'argent

Plusieurs voies de fabrication des nanofils d'argent ont été rapportées, la plus courante reposant sur le procédé polyol. En résumé, le nitrate d'argent (AgNO_3) est réduit par l'éthylène glycol (EG) et ce en présence d'un agent nucléant, le chlorure de sodium (NaCl), et d'un agent encapsulant, la polyvinylpyrrolidone (PVP). Le mécanisme très complexe permettant la formation de nanostructures 1D a fait l'objet de nombreuses recherches et a été détaillé dans le chapitre bibliographique (§ 1.2.1).

De façon pratique, le PVP et le NaCl sont dissous en température dans l'EG, puis ajoutés une fois refroidis à un mélange d' AgNO_3 et d'EG de façon contrôlée. La solution finale est chauffée à 165°C pendant plusieurs dizaines de minutes. Le détail exact du protocole, qui s'avère être une version modifiée de celui proposé par Zhang et al. [69], figure dans la partie expérimentale, page 176.

À quantités de réactifs constantes, l'objectif a été de simplifier au maximum la procédure et de s'affranchir de tout paramètre difficilement maîtrisable. La première action a été d'automatiser l'étape d'ajout du mélange PVP - EG - NaCl dans la solution d'EG contenant le précurseur d'argent. En effet, cette étape initialement réalisée à l'aide de deux ampoules de coulée en un temps donné ($\Delta t = 8$ minutes) se trouve être difficile à réaliser dans des conditions identiques d'une synthèse à l'autre et est très dépendante de l'opérateur. Coskun et al. ont par exemple montré qu'un débit d'ajout trop rapide se traduit par l'obtention de nombreuses nanoparticules avec les Ag NF [64]. Pour vérification, nous avons réalisé un essai en ajoutant d'un coup le mélange PVP - EG - NaCl à la solution d' AgNO_3 dans l'EG. En accord avec Coskun, un nombre très important de sous-produits de tailles variables sont obtenus. Ainsi, un système de pousse-seringue a été mis en place permettant le contrôle précis du débit d'ajout. La Figure 2.17 présente un schéma du dispositif réactionnel.

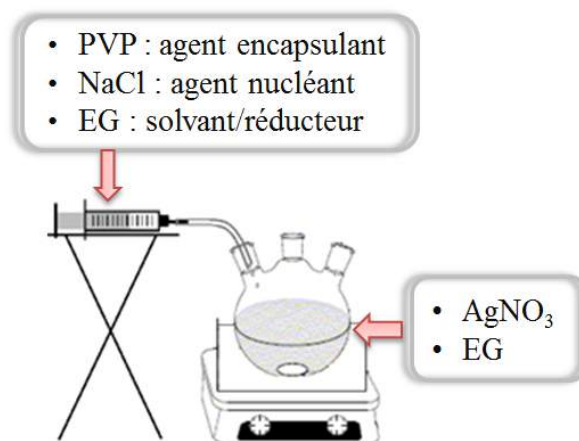


FIGURE 2.17 – Schéma représentant l'ajout automatisé du mélange EG - PVP - NaCl dans le tricol contenant AgNO_3 dissous dans l'EG.

Nous nous sommes également aperçu que la pureté de l'éthylène glycol utilisé était cruciale. En effet, des traces de chlorure ou de fer à l'état ionique peuvent être présentes ce qui pourrait être la cause de modifications de la morphologie des objets finaux. L'équipe de Wiley a de ce fait choisi d'acheter de l'EG de très haute pureté [16]. Dans notre cas, nous avons opté pour la distillation systématique de ce solvant avant utilisation.

Enfin, par rapport au protocole initial, il s'est avéré que la réalisation de la réaction sous très faible agitation permet l'obtention de nanofils un peu plus longs (+ 20 %), leur croissance étant moins perturbée, ce qui est en bon accord avec une récente publication démontrant la réalisation de nanofils ultra-longs sous très faible agitation (60 tr/min) [76].

Malgré la publication de nombreuses études paramétriques, des sous-produits de tailles variables sont systématiquement synthétisés avec les nanofils, que ce soit des nanoparticules (NP), des nanobâtonnets, des nanocubes, ou autres. L'optimisation des paramètres de synthèse ne permet pas d'échapper à cette caractéristique de la synthèse de nanofils. Ainsi, comme le montre le cliché MEB de la Figure 2.18, un mélange de nanostructures de géométries variables dispersées dans l'éthylène glycol est obtenu en fin de réaction.

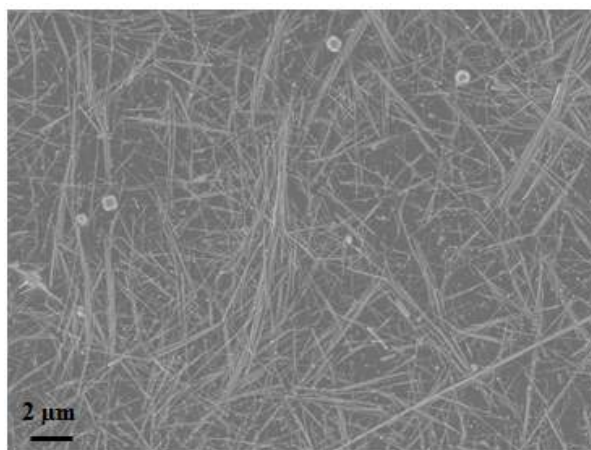


FIGURE 2.18 – Cliché MEB de la solution de Ag NF obtenue directement après synthèse : présence de nanofils, nanoparticules et objets de plus grandes tailles.

Ne pas les synthétiser semblait être difficilement réalisable, nous avons donc préféré concentrer nos efforts sur la purification du produit de synthèse brut, dans le but de séparer les différents sous-produits des nanofils.

Notons tout de même que les différentes actions menées pour améliorer la reproductibilité du procédé ont conduit à la fabrication de plus de 30 synthèses permettant toutes la réalisation d'électrodes transparentes démontrant des propriétés optoélectroniques satisfaisantes.

Par ailleurs, Estelle Galindo, alternante en IUT chimie, a récemment montré que notre procédé de synthèse, grâce à sa robustesse, peut être facilement transposé à plus grande échelle. En multipliant toutes les quantités de réactifs par 10 (soit environ 15 g de AgNO_3), ce qui conduit à des volumes réactionnels de 2,5 L, les nanofils synthétisés démontrent des dimensions identiques à celles obtenues de façon routinière à l'échelle laboratoire. Ce résultat est encourageant pour une future industrialisation de la production de ces nanostructures.

2.2.1.2 Purification de la synthèse : mise en place d'une étape de décantation

Comme il vient d'être illustré, la solution obtenue directement après synthèse est un mélange de nano-objets de morphologies variées contenus dans l'éthylène glycol. Pour l'optimisation des performances des électrodes, seules les nanostructures de type nanofils

doivent être conservées. L'excès de matière organique est aussi à retirer pour ne pas dégrader les propriétés de conduction du réseau électrique.

Nous avons vu dans l'état de l'art que la technique quasi unanimement rapportée pour parvenir à cela est la centrifugation. En effet, le choix d'une vitesse de rotation adaptée permet tout d'abord de séparer en partie les nanofils des nanoparticules ; ces dernières, plus légères, restant dans le surnageant. D'autre part, l'utilisation de solvants tels que l'acétone et le méthanol conduit à la solubilisation des matières organiques. De nombreux cycles sont toutefois nécessaires pour en premier lieu s'affranchir de l'excès d'EG visqueux, puis pour retirer la couche de PVP encapsulant les nanofils. Ces lavages, en plus d'être très consommateurs de temps et de solvant, ne sont malheureusement pas suffisants puisque la plupart des équipes de recherche ont ensuite recours à des recuits en température afin de retirer les dernières traces de PVP.

Dans notre cas, 3 lavages à l'acétone suivis d'au moins 5 lavages au méthanol étaient réalisés initialement pour obtenir une solution considérée comme « propre ». Le résultat n'étant cependant pas pleinement satisfaisant puisque de nombreuses nanoparticules étaient encore observées au MEB.

Ainsi, une étape de décantation a été développée pour remplacer les multiples étapes de centrifugation. La solution obtenue juste après synthèse est répartie dans trois cristallisoirs et laissée à décanter 2 jours. Du fait de la forte viscosité de l'EG, les nanoparticules (NP) légères restent suspendues dans l'éthylène glycol et les nanofils et autres nano-objets de grandes dimensions décantent. Le surnageant est retiré à la pipette et les objets tapissant le fond du cristallisoir sont récupérés à l'aide de méthanol. Le détail du protocole figure dans la partie expérimentale en page 176.

Plusieurs essais (de quelques heures à 7 jours) ont été nécessaires pour déterminer le temps optimal de décantation, l'objectif étant de trouver un compromis entre la présence de nanoparticules dans le produit de décantation et la perte de nanofils restés dans le surnageant. La hauteur de liquide (2 cm) et donc le diamètre des cristallisoirs utilisés (6,5 cm) sont des paramètres clés à optimiser selon le temps de décantation souhaité. Comme le montrent les clichés MEB de la Figure 2.19, après 2 jours, le surnageant (à gauche) ne contient que des NP et des nanofils de faible longueur, alors que la solution décantée (à droite) s'avère quasiment exempte de NP.

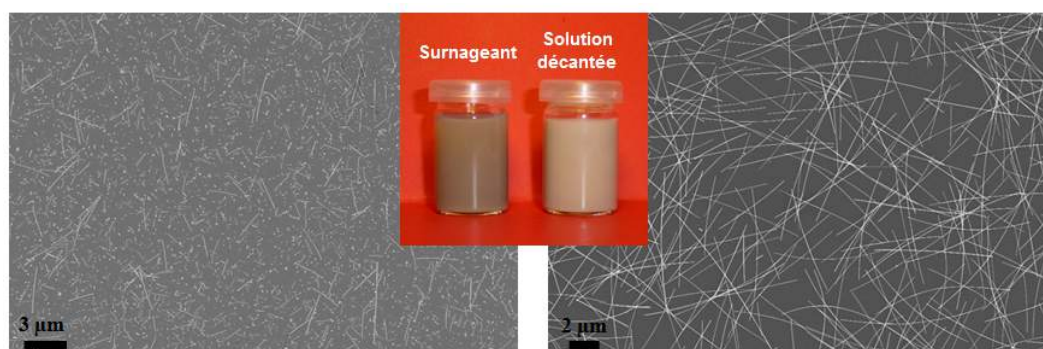


FIGURE 2.19 – À gauche : cliché MEB du surnageant déposé sur PEN. À droite : cliché MEB du « produit décanté », redispersé dans le méthanol et déposé sur PEN. En encart une photographie des deux solutions associées illustrant la différence de couleur.

La photographie en encart illustre la différence de couleur entre les deux solutions, le

surageant est beaucoup plus vert que la solution de Ag NF décantée et ne démontre pas l'irisation habituelle des dispersions de Ag NF.

Ce changement de teinte peut être expliqué par caractérisation spectrométrique des solutions. En effet, les spectres UV-Vis de la Figure 2.20 sont très différents selon la phase analysée. Les deux principaux pics à 350 nm et 375 nm, nettement visibles sur les spectres du produit brut et de la solution décantée, sont attribués à la résonance des plasmons de surface des nanofils d'argent [65].

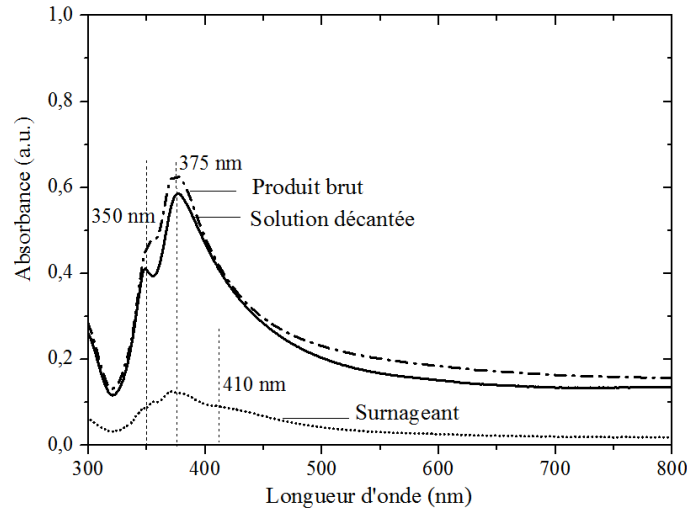


FIGURE 2.20 – Spectres UV-Vis du produit brut de synthèse des Ag NF (trait discontinu), de la solution décantée (trait plein) et du surnageant lors de l'étape de purification (pointillés).

Le spectre de la phase surageante présente aussi des pics similaires mais d'intensités nettement plus faibles et moins définis, indiquant toutefois la présence de nanofils dans le surnageant, ce qui est conforme aux clichés MEB. Le pic à 410 nm a été démontré dans la littérature comme étant caractéristique des nanoparticules sphériques, la zone étendue d'absorbance entre 410 et 460 nm du spectre du surnageant, laisse supposer dans notre cas la croissance de certaines nanoparticules en objets de plus grandes dimensions, ou la formation d'agréats de NP [51, 58].

Cette première étape de décantation a permis, simplement par gravité, de séparer les objets les plus légers (les NP) des nanostructures plus volumineuses. Toutefois, comme la Figure 2.18 l'a montré, des nanocubes, nanobâtonnets ou agglomérats de NP sont aussi synthétisés avec les nanofils et se retrouvent donc en grande majorité dans la solution décantée. Bien que leur faible nombre n'entraîne pas une diminution notable de la transmittance de l'électrode, leur présence peut tout de même s'avérer problématique. En effet, de tels objets, de par leur taille importante (souvent $> 1 \mu\text{m}$), peuvent être la cause de courts-circuits dans les dispositifs optoélectroniques multicouches.

Pour pallier cela, nous avons mis en place une seconde étape de décantation. Le principe étant inverse : nous avons supposé que dans un solvant peu visqueux, le facteur de forme élevé des nanofils engendre une surface de contact importante, ralentissant ainsi leur chute. Les grosses nanoparticules ou nanobâtonnets sont eux sensés atteindre plus rapidement le fond du contenant. De façon pratique, la solution de Ag NF dispersés dans le méthanol récupérée après la première décantation et à nouveau équitablement divisée

dans trois cristallisoirs et laissée à décanter. Après un temps défini, le surnageant est cette fois-ci conservé et la partie décantée, contenant les objets les plus volumineux, est mise de côté.

Pour déterminer le temps de décantation adéquat nous avons, comme pour la première étape, travaillé par dichotomie, allant de 7 à 24 h, pour finalement s'arrêter sur une durée de 20 h. De nombreux paramètres peuvent avoir une influence, tels que la hauteur de liquide mis à décanter ou la concentration en nanofils de la solution. L'objectif n'était cependant pas ici de faire une étude complète mais de trouver rapidement des conditions permettant de s'affranchir de ces objets. La durée de 20 h s'est aussi avérée pratique d'un point de vu expérimental. Les clichés MEB (Figure 2.21) obtenus avec une tension d'accélération des électrons élevée (15 keV) et un fort contraste permettent de compter statistiquement le nombre de particules volumineuses (les images réalisées en mode « électron secondaire » faisant ressortir le relief de l'échantillon).

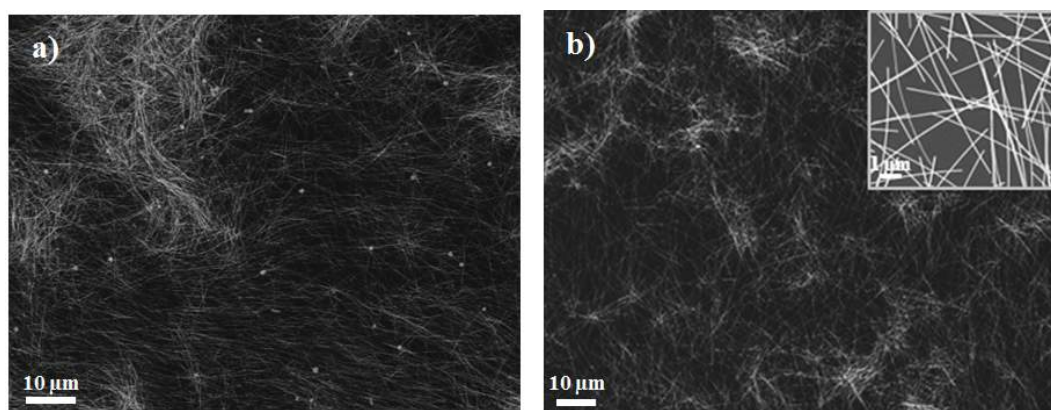


FIGURE 2.21 – Clichés MEB de Ag NF après 20 h de la 2^{ème} décantation a) de la phase décantée présentant de nombreux sous-produits ; b) du surnageant ne contenant quasiment pas de sous-produits.

Ainsi, après 20 h, le fond du cristallisoir contient de nombreux sous-produits (points blancs brillants sur le cliché MEB a)) alors que le surnageant en est quasiment dépourvu (cliché MEB Figure 2.21 b)).

Une fois les étapes de décantation terminées, deux lavages à l'acétone (en centrifugeuse) sont réalisés afin d'enlever les résidus d'EG et de PVP. Enfin, les nanofils dispersés dans le méthanol présentent des diamètres moyens d'environ 60 nm pour des longueurs de l'ordre de 10 μm (respectivement 65 ± 15 nm et 11 ± 3 μm sur 30 nanofils mesurés), comme présenté en Figure 2.22.

L'avancée liée au développement du protocole de décantation permettant de séparer les Ag NF des NP a fait l'objet d'une publication dans le journal Nanotechnology [198], la seconde décantation a quant à elle été valorisée par l'écriture d'un brevet [199]. En fonction des besoins, cette dernière n'est toutefois pas systématiquement réalisée lors de la purification des solutions, une très grande sélectivité des objets n'étant pas toujours nécessaire.

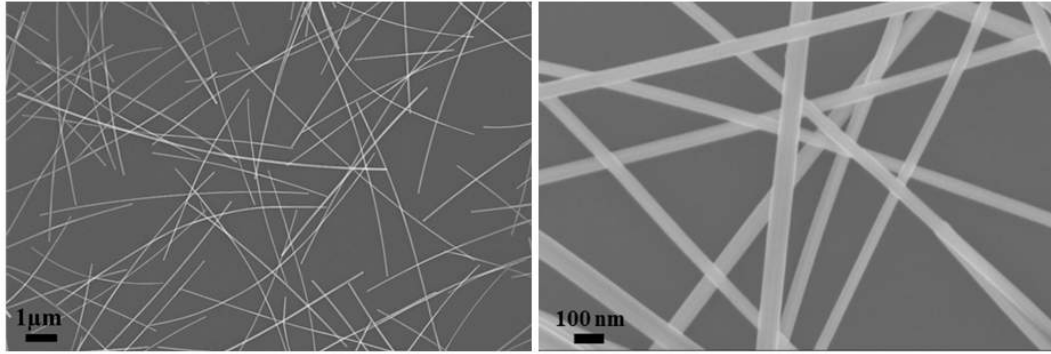


FIGURE 2.22 – Clichés MEB à différents grossissements de Ag NF ($d = 65 \pm 15$ nm ; $L = 11 \pm 3$ μ m).

2.2.1.3 Traitement acide nitrique de la solution de nanofils

Comme beaucoup d'équipes l'ont remarqué, malgré un grand nombre d'étapes de nettoyage, les électrodes réalisées avec les Ag NF s'avèrent généralement peu conductrices initialement. Parmi les multiples causes possibles, la persistance après purification de PVP, polymère encapsulant permettant la croissance 1D des nanofils, est l'une des hypothèses souvent avancée. Bien que rarement supposées, l'oxydation ou la sulfuration de l'argent pourraient aussi être envisagées. Comme pour les nanofils de cuivre, différents types de post-traitements ont été rapportés afin d'augmenter la conductivité électrique du réseau, le recours au recuit en température étant souvent décrit puisqu'il permet à la fois de dégrader les résidus organiques mais aussi de souder les jonctions entre nanofils [83, 101, 103, 105].

Pour les mêmes raisons que pour les Cu NF (procédé d'impression en solution, basse température), nous avons développé un traitement à l'acide nitrique des solutions de nanofils, initialement connu pour attaquer l'argent. Il s'est avéré que cette dernière étape de purification permet l'obtention de performances optoélectroniques satisfaisantes sans nécessité de recuit. Le détail de l'action supposée de l'acide nitrique (HNO_3) sur les nanofils sera discuté dans le chapitre suivant (§ 3.1.1).

Cette étape fait partie intégrante de notre processus de purification des synthèses de Ag NF, bien qu'elle soit généralement effectuée juste avant dépôt des objets pour éviter un éventuel vieillissement prématuré des solutions. Il est aussi possible d'effectuer cette étape après dépôt des nanofils sur le substrat, en immergeant l'électrode dans un bain d'acide (détail du protocole dans la partie expérimentale p. 179). Ainsi, toutes les performances optoélectroniques présentées dans la suite du manuscrit sont obtenues après traitement HNO_3 , sauf indications contraires.

2.2.2 Impression d'électrodes transparentes flexibles et performances associées

L'un des avantages de la synthèse d'Ag NF via le procédé polyol est l'obtention d'une solution de nanostructures dispersées dans un solvant. Toutes les méthodes de dépôt en voie liquide sont donc envisageables.

2.2.2.1 Dépôt par spray : formation de réseaux aléatoires bidimensionnels sur de grande surface

Au début de ce travail de recherche, la réalisation des électrodes s'est faite par dépôt de solution de nanofils à la tournette, aussi appelée enduction centrifuge ou spin-coating en anglais. Cette technique s'est avérée plus facile à mettre en œuvre pour les Ag NF que pour les Cu NF, probablement à cause de leurs plus faibles dimensions. Toutefois, dans le cas des Ag NF, bien que présentant un avantage certain en termes de facilité et rapidité d'utilisation, le dépôt à la tournette est tout de même très limitant. En effet, en quelques mots cette méthode consiste à déposer un matériau sur un substrat maintenu sur un plateau tournant par aspiration sous vide, la force centrifuge appliquée permet l'étalement de la matière et le retrait de l'excédent de solvant. Très adaptée pour les matériaux continus qui présentent une certaine viscosité, elle l'est beaucoup moins pour une solution de nano-objets.

Le cliché MEB de la Figure 2.23 a) confirme ce point. Mis à part au centre de l'électrode, les nanofils se trouvent être tous orientés dans la même direction (indiquée par la flèche rouge) sur les parties périphériques de l'échantillon, conséquence directe de la force centrifuge. Comme détaillé dans le chapitre précédent, les propriétés de conduction du réseau de nanofils dépendent du nombre de connexions inter-objets. Pour une même quantité d'objets, cet alignement réduit fortement les chemins de percolation électrique possibles et augmente donc la résistance carrée.

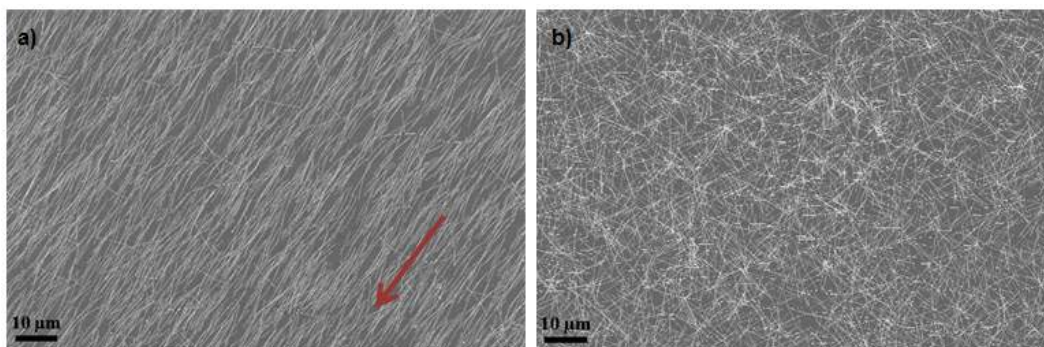


FIGURE 2.23 – Clichés MEB d'un dépôt de Ag NF réalisé a) à la tournette ; b) au spray.

Aussi, cette différence d'orientation entre le centre et les bords de l'électrode se traduit par des performances optoélectroniques très hétérogènes. Comme les nanofils ont tendance à s'accumuler sur les bords des échantillons sous l'effet de la force centrifuge, le centre de l'électrode est donc notablement plus transparent (jusqu'à 5 % de transmittance d'écart sur une électrode de taille $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}^2$). Nous avons donc mis en place un protocole consistant à mesurer systématiquement la transmittance à trois endroits de l'électrode (centre et côtés) et à relever au moins 5 points de résistance carrée.

Pour fabriquer des électrodes démontrant des propriétés optoélectroniques homogènes aussi élevées que celles de l'ITO, le dépôt des Ag NF est à présent réalisé par nébulisation de la solution, plus communément désigné par le terme anglais spray coating. Le passage de la solution à travers une tête ultrasonique vibrant à une certaine fréquence crée un nuage de fines gouttelettes, plaquées ensuite sur le substrat par un jet d'air comprimé. Cette méthode permet ainsi l'obtention d'un réseau de nanofils orientés aléatoirement (Figure 2.23 b)). C'est le nombre de balayages qui détermine la densité du réseau de

Ag NF déposé et donc la transparence de l'électrode. Afin d'obtenir un dépôt homogène, de nombreux passages sont généralement effectués, la solution de Ag NF dispersés dans un solvant (eau ou alcool) est donc diluée (généralement par 5) avant le dépôt au spray. La concentration de nos solutions obtenues après synthèse et purification est donc une information importante pour faciliter la reproductibilité de l'étape d'impression. Grâce à un dosage colorimétrique ou par spectrométrie d'absorption atomique, elle est estimée être de l'ordre de 2 à 4 g/L selon les synthèses. Plus de détails sur le principe de fonctionnement du spray, les différentes conditions de dépôt utilisées ou encore sur la méthode de dosage des solutions sont disponibles dans la partie expérimentale (respectivement p. 182 et p. 179).

Ainsi, il a été vu que dans notre cas le dépôt à la tournette ne permet pas la réalisation d'échantillons satisfaisants, même aussi petits que $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$. À l'inverse, avec le spray une électrode homogène de la taille maximale $30 \times 30 \text{ cm}^2$ peut être réalisée. La Figure 2.24 a) présente une électrode flexible de taille $15 \times 15 \text{ cm}^2$.

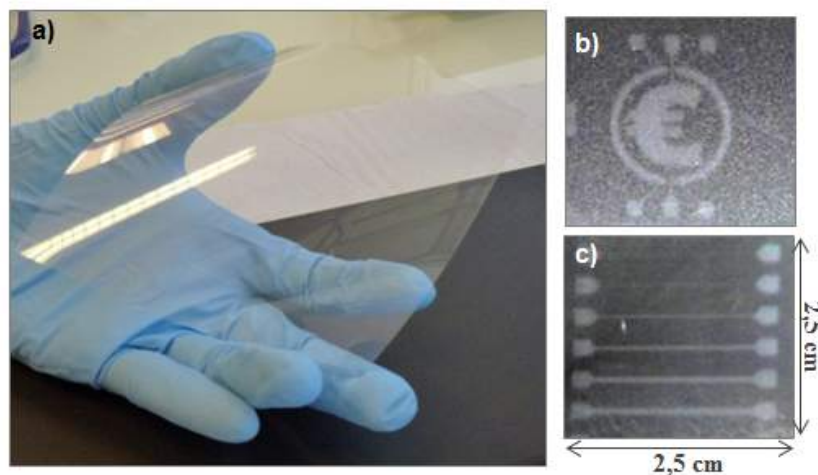


FIGURE 2.24 – Ag NF déposés par spray sur PEN. Photographies a) d'une électrode grande surface $15 \times 15 \text{ cm}^2$; b) de la réalisation de motifs par dépôt à travers un masque mécanique (pochoir); c) de la limite de résolution de la technique d'impression.

Cette technique offre par ailleurs la possibilité de réaliser des motifs en localisant l'électrode grâce à l'utilisation de masques (photographie en b)). La résolution du dépôt est très correcte comme le montre les lignes de différentes tailles (jusqu'à $100 \mu\text{m}$), ce qui correspond à la résolution du masque mécanique (les performances diminuent toutefois avec la diminution de la taille des motifs).

2.2.2.2 Caractéristiques électriques, optiques et mécaniques des électrodes

Après avoir présenté la synthèse des nano-objets et la méthode de dépôt permettant l'obtention d'un réseau de nanofils aléatoirement dispersés sur de grande surface, nous discuterons tout d'abord dans cette section des propriétés optiques des électrodes et de leurs performances optoélectroniques, représentées par le couple transparence-conductivité. Enfin, afin de soutenir le choix des Ag NF en tant qu'électrode dans des dispositifs flexibles, les propriétés mécanique et thermique seront également abordées.

□ Propriétés optiques

Dans le cadre de cette thèse, les électrodes ont principalement été réalisées sur deux types de substrat : du verre (Corning - Eagle XG®, $e = 1,1$ mm) et du PEN (DuPont Teijin Films - Teonex® Q65FA, $e = 125$ μm). Ce sont ces mêmes substrats qui ont été utilisés lors de la réalisation des dispositifs fonctionnels, il est de ce fait intéressant de voir dans quelle mesure celui-ci contribue à la perte de transparence de l'électrode.

Afin de comparer l'influence du choix du substrat, la solution de Ag NF a été déposée par spray simultanément sur PEN et sur verre. Lors de la caractérisation au spectromètre, une référence (un blanc) à l'air est utilisée afin de mesurer à la fois le substrat et les nanofils. Comme le montre le graphique de la Figure 2.25 a), les spectres de transmittance sont assez différents selon le substrat, le dépôt de nanofils d'argent présente notamment des transmittances plus basses sur PEN que sur verre. Ces différences proviennent de la contribution directe du substrat. En effet, comme en atteste le graphique Figure 2.25 c), le verre nu est légèrement plus transparent que le PEN nu sur toute la gamme spectrale, la coupure dans l'UV se fait à plus basse longueur d'onde et il ne présente par ailleurs pas de pics d'absorption dans l'IR. Toutefois, dans le visible, correspondant aux longueurs d'onde d'intérêt (400 - 800 nm), les deux spectres sont tout de même semblables.

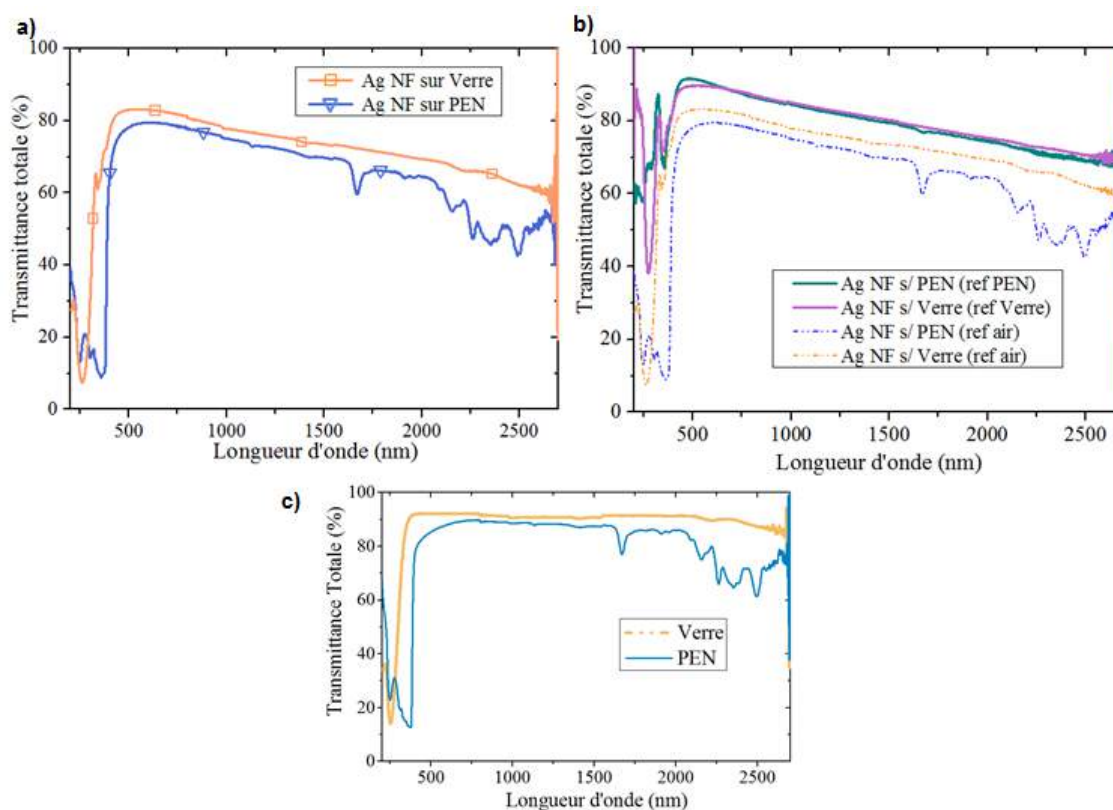


FIGURE 2.25 – a) Spectres UV-Vis-proche IR représentant l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de dépôt de Ag NF sur verre (orange) ou PEN (bleu). La référence est faite à l'air. b) Comparaison de l'influence de la référence (air ou substrat) sur l'allure des spectres de transmittance de dépôts de Ag NF sur verre ou PEN. c) Spectres UV-Vis-proche IR des substrats PEN (bleu clair) et verre (orange) seuls.

Ainsi, afin de faciliter la comparaison entre plusieurs dépôts de Ag NF, nous avons donc choisi, pour la suite des mesures, de réaliser le blanc avec le substrat dans le but

d'obtenir principalement la contribution des nanofils. La Figure 2.25 b) montre la différence de l'allure des spectres de transmittance en fonction du type de blanc réalisé (air ou substrat). Il peut donc être remarqué qu'une fois la contribution du substrat retirée, les électrodes sont plus transparentes (traits pleins) et les spectres sont identiques dans les deux cas sur la majeure partie de la plage de longueurs d'onde analysées. En moyenne, la perte de transparence associée au substrat est de l'ordre de 10 %. Des interactions entre substrat et nanofils existent probablement, néanmoins, la quasi-totalité de la communauté scientifique procédant de la sorte, ceci nous permet de comparer nos performances opto-électroniques avec celles de la littérature.

Lorsque les propriétés optoélectroniques des électrodes transparentes sont présentées, il est coutume de donner la transmittance à une longueur d'onde de 550 nm ($T(550)$), ceci correspondant à la sensibilité maximum de l'œil humain. Afin de pouvoir répondre aux besoins des différents dispositifs d'intégration, il est toutefois intéressant de connaître les propriétés de transparence des matériaux sur une large gamme spectrale. La Figure 2.26 représente, comme dans la partie sur les nanofils de cuivre, les spectres UV-Vis-proche IR (respectivement les zones rose, bleue et grise) de plusieurs matériaux conducteurs transparents.

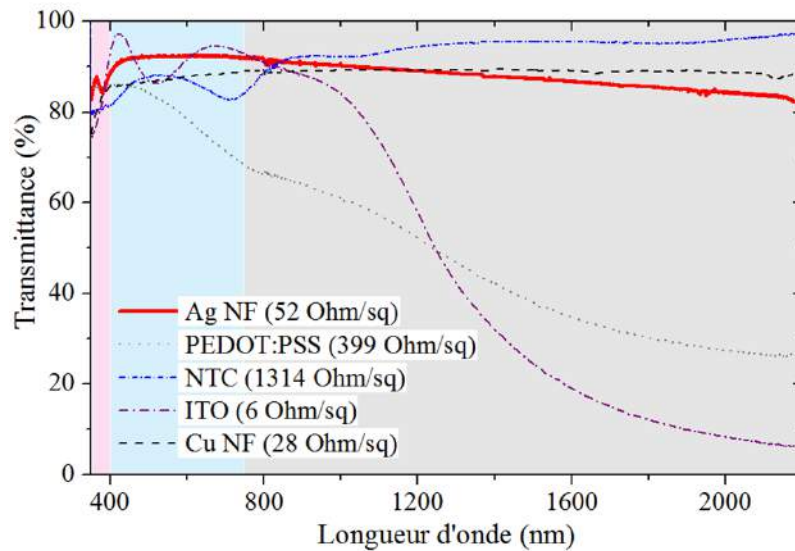


FIGURE 2.26 – Spectres UV-Vis-proche IR représentant l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour différents matériaux conducteurs transparents.

Le dépôt de nanofils d'argent (courbe rouge), contrairement à celui d'ITO ou de PEDOT:PSS, s'avère toujours très transparent dans le proche infra-rouge, ouvrant ainsi les portes à de nouvelles applications, citons notamment les cellules photovoltaïques qui pourraient ainsi exploiter une plus grande partie de l'énergie solaire incidente. Le même type de comportement a été observé dans le cas des films de Cu NF.

D'autre part, comme présenté dans le chapitre précédent et en Annexe C (p. 189), la lumière transmise (transmittance totale T_{Tot}) peut être décomposée en deux grandeurs : la lumière transmise dans l'axe (transmittance spéculaire (T_{Spec})) et la lumière diffuse (transmittance diffuse (T_{Diff})), de sorte que $T_{Tot} = T_{Spec} + T_{Diff}$. Les nanofils étant métalliques, la lumière qui n'est pas transmise sera donc en grande partie réfléchi (R). Le graphique de la Figure 2.27 a) illustre, dans le cas d'une électrode à base de Ag NF dé-

posés sur PEN, les contributions de chacune de ces grandeurs par rapport à la quantité de lumière incidente reçue.

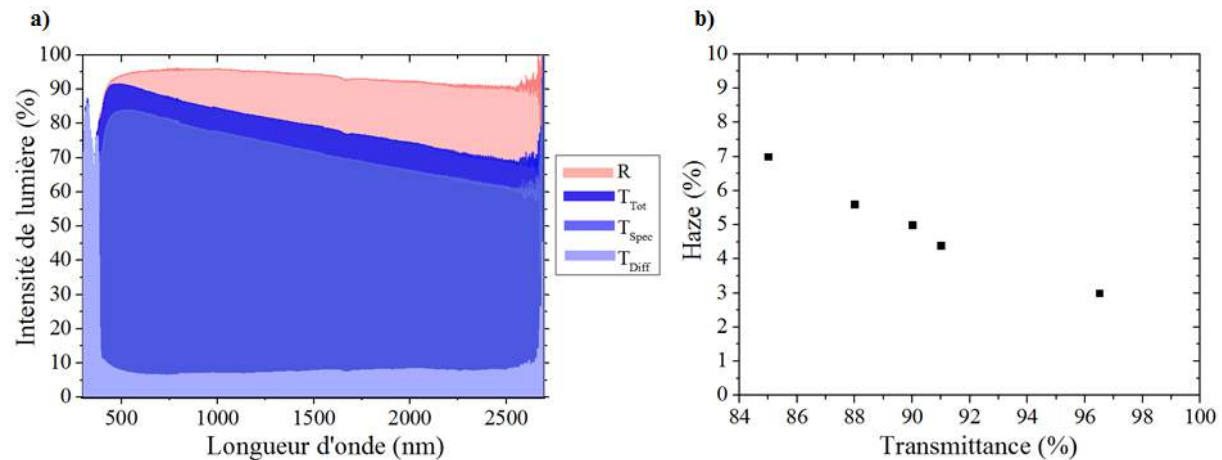


FIGURE 2.27 – a) Évolution des caractéristiques optiques d'une électrode à Ag NF en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente analysée. b) Évolution du facteur haze de dépôts de Ag NF sprayés sur PEN en fonction de leur transmittance spéculaire à 550 nm.

Le substrat a été utilisé en tant que référence, sa contribution n'est donc pas observée. Il peut être remarqué que bien qu'une part de la lumière transmise soit diffuse, la majeure partie de la lumière incidente est transmise dans le même axe (T_{Spec}).

La connaissance de T_{Tot} et T_{Diff} permet de calculer le haze (H) des électrodes, soulignant ainsi la diffusion lumineuse des couches. Comme le montre la Figure 2.27 b), l'évolution du haze en fonction de la transmittance spéculaire (à 550 nm) du dépôt démontre un caractère linéaire, ce qui est en adéquation avec la littérature et les résultats présentés auparavant sur les Cu NF. La diffusion de la couche étant directement liée à la quantité de matière présente, ce comportement linéaire est bien observé. Concernant les valeurs de haze mesurées à proprement parlé, il peut être noté que pour des conditions classiques d'intégration, à savoir une valeur de transmittance de l'ordre de 90 %, le réseau de Ag NF présente un haze d'environ 4 - 5 %. Peu d'équipes ont actuellement évalué les propriétés de diffusion des couches de nanofils, ces valeurs sont toutefois très similaires à celles rapportées (typiquement à $T(550) = 92\%$ $H = 4,9\%$ et à $T(550) = 94\%$ $H = 3,4\%$) [72,76]. Par rapport aux réseaux de Cu NF, les électrodes à Ag NF présentent des valeurs de haze légèrement plus faibles (typiquement 6-7 % pour une électrode de Cu NF à $T(550) \sim 90\%$ (en spéculaire)). Cette différence est probablement liée à la taille des objets et notamment aux diamètres des nanofils de cuivre importants (170 nm en moyenne contre 65 nm pour les Ag NF).

Il a été vu dans cette sous-partie que les électrodes à base de nanofils d'argent présentent des propriétés optiques remarquables. Du fait de la faible quantité de lumière diffusée par les électrodes, notamment pour des valeurs de transmittance correspondant aux critères de la plupart des intégrations ($T(550) \sim 90\%$), de façon routinière la mesure de la transmittance spéculaire a souvent été préférée à celle de la transmittance totale, plus complexe à mettre en œuvre. Nous avons préféré l'utilisation de la transmittance totale dans le cadre de l'étude des électrodes à base de Cu NF afin de pouvoir se comparer

avec la littérature. Cette dernière est toutefois beaucoup plus abondante dans le cas des Ag NF et le type de transmittance mesurée n'est généralement précisé que dans le cas de la transmittance totale, ce qui est rare. Ainsi, dans la suite du manuscrit, sauf précision contraire le terme transmittance désignera la transmittance spéculaire.

□ Propriétés optoélectroniques

Le principal critère de sélection d'un matériau conducteur transparent est comme son nom l'indique son couple transparence-conductivité. Ainsi, l'évolution de la transmittance en fonction de la résistance carrée de la couche est classiquement tracée. Afin de pouvoir nous positionner par rapport à l'état de l'art, nous avons représenté de la même façon les meilleures performances que nous avons obtenues grâce au dépôt par spray sur substrat flexible de Ag NF synthétisés selon le protocole décrit précédemment (Figure 2.28).

Les performances optoélectroniques obtenues sont tout à fait satisfaisantes puisque similaires à celles de l'ITO, typiquement des résistances carrées de 50, 27 et 12 Ω/\square sont mesurées à des transmittances de 91, 89 et 84 % respectivement. Le seuil de percolation se situe aux alentours de $T(550) = 95$ %.

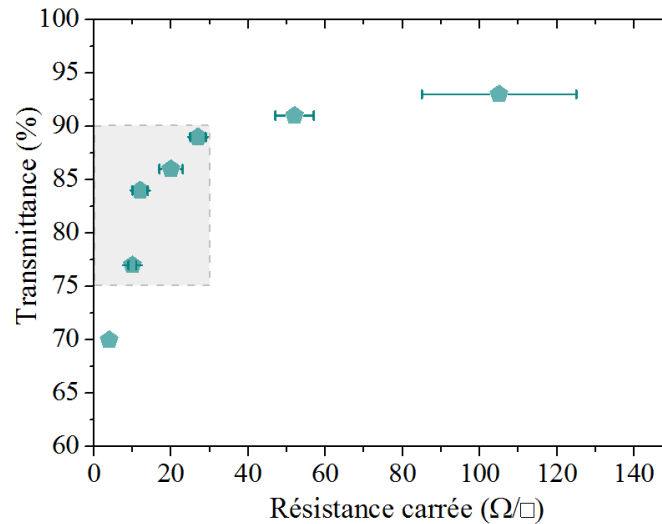


FIGURE 2.28 – Évolution de la transmittance à 550 nm d'un dépôt de Ag NF sur PEN en fonction de sa résistance carrée. Le carrée gris représente le couple R_{\square}/T cible présenté dans la revue de Ellmer [1].

Le carrée gris dessiné sur le graphique représente les performances requises pour la réalisation de la majorité des dispositifs, comme présenté dans la revue de Ellmer [1]. Nos électrodes présentent des performances en parfait accord avec cet objectif. Notons par ailleurs que pour s'assurer de l'homogénéité des échantillons au moins cinq mesures de résistance carrée et trois mesures de transmittance sont réalisées sur chaque échantillon. L'écart type sur la mesure de conductivité est très faible ($< 5 \Omega/\square$ jusqu'à $T(550) = 91$ %), attestant de l'homogénéité du dépôt, mais augmente toutefois pour de très hautes valeurs de transmittance (écart type = $20 \Omega/\square$ à $T(550) = 93$ %).

Les mêmes résultats sont obtenus lorsque le dépôt de Ag NF est effectué sur verre, soulignant ainsi le fait que, lors du dépôt par spray, le choix du substrat ne semble pas avoir d'influence notable sur les propriétés optoélectroniques des électrodes.

Concernant la reproductibilité des échantillons, de nombreux facteurs peuvent entraîner une modification, deux aspects importants sont à distinguer : les propriétés de la solution de nanofils (dimensions des objets, purification, traitement acide) et l'impression par spray (thermalisation du substrat, obstruction de la tête ultrasonique, dégradation de la ligne, débit, etc.). Nous obtenons de façon routinière des propriétés optoélectroniques à la hauteur de nos attentes. Il est important de garder à l'esprit que les résultats présentés dans ces travaux correspondent aux observations expérimentales les plus fréquemment obtenues. Toutefois, une dérive ponctuelle du procédé mettant en œuvre des nanomatériaux (synthèse, purification (particulièrement le traitement acide), fabrication de l'électrode) reste possible.

✧ Propriétés mécaniques

L'avantage premier lié à la substitution de l'ITO par un réseau de nanofils métalliques provient de la tenue mécanique de ces derniers. En effet, comme l'illustre la Figure 2.29 a), après plus de 200 flexions avec un rayon de courbure de 5 mm, la résistance carrée de la couche de Ag NF est toujours très similaire à sa valeur initiale alors que la couche d'ITO ne s'avère plus conductrice après uniquement 5 flexions. Dans la littérature certaines équipes ont rapporté la conservation des propriétés de conduction électriques des réseaux de Ag NF même après 10 000 cycles de flexions [36, 98, 133].

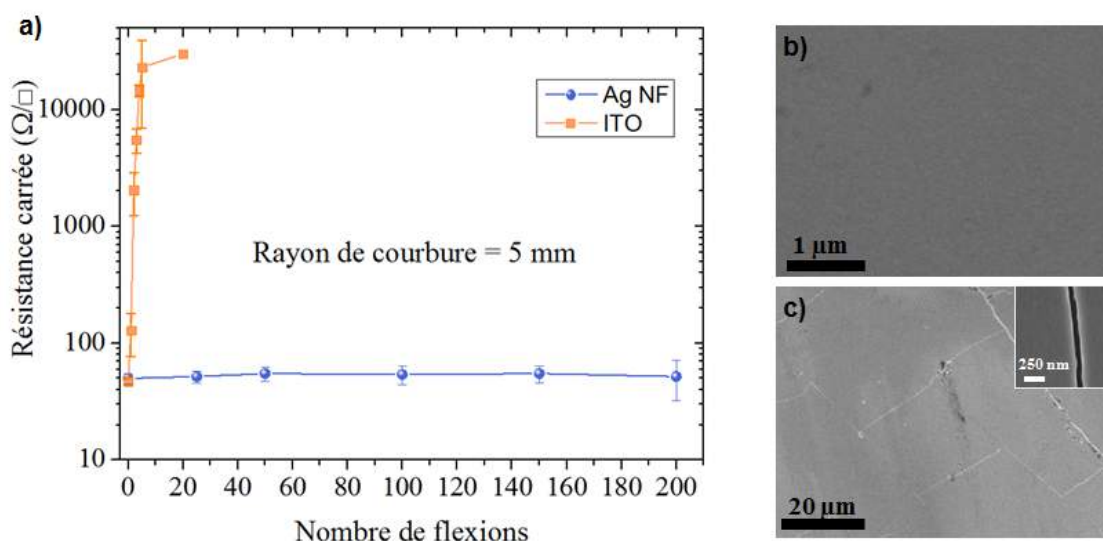


FIGURE 2.29 – a) Comparaison de l'évolution de la résistance carrée en fonction du nombre de flexions pour une couche de Ag NF (bleu) et d'ITO (orange). Clichés MEB d'une couche d'ITO a) avant et b) après 20 flexions.

Les clichés MEB représentant une couche d'ITO avant et après test mécanique confirment l'apparition de nombreuses craquelures, justifiant ainsi la perte de conductivité du film d'oxyde (Figure 2.29 b) et c)).

D'autre part, un dépôt de Ag NF sur un film de PEN très fin (1,3 μm) a permis de montrer que la résistance de celui-ci reste stable même en froissant le substrat. La tenue mécanique de ce type de substrat polymère est très similaire à celle du cellophane alimentaire.

Ces essais confirment donc l'intérêt de l'utilisation de réseaux de Ag NF pour la fabrication de dispositifs flexibles.

⌘ Propriétés thermiques

En parlant des propriétés thermiques des électrodes, il est possible de faire référence à deux notions : la tenue des électrodes en température et leur capacité à chauffer lors du passage d'un courant électrique. Cette deuxième caractéristique sera abordée dans la suite du manuscrit, lors de l'étude de la stabilité des réseaux sous contrainte électrique (§ 3.4.2) et lors de la présentation des dispositifs chauffants réalisés (§ 4.1).

Ainsi, pour étudier la tenue en température des électrodes de nombreux facteurs sont à considérer tels que le type de substrat, la rampe de température, la durée de recuit, la densité de nanofils, etc. L'objectif est ici uniquement de donner une gamme de températures d'utilisation des films réalisés à partir de Ag NF idéalement compatible avec les procédés technologiques d'intégrations futurs.

Les deux substrats que nous avons majoritairement utilisés pour la fabrication des électrodes sont le verre et le PEN. Comme ce dernier est un polymère, sa température d'utilisation est limitée à 160 °C selon le fabricant¹. Il a été vu dans le chapitre bibliographique (§ 1.3.3.4) que les nanofils se transforment en une succession de gouttelettes aux alentours de 400 °C. Cette gamme de température est beaucoup trop élevée pour le PEN, ainsi, dans le but d'observer ce phénomène, les essais ont été réalisés sur verre.

Les clichés MEB de la Figure 2.30 ont été obtenus après 15 minutes de recuit à l'air à 150 °C, 200 °C, 250 °C et 300 °C. Les échantillons sont directement posés sur la plaque chauffante thermalisée à la température de consigne.

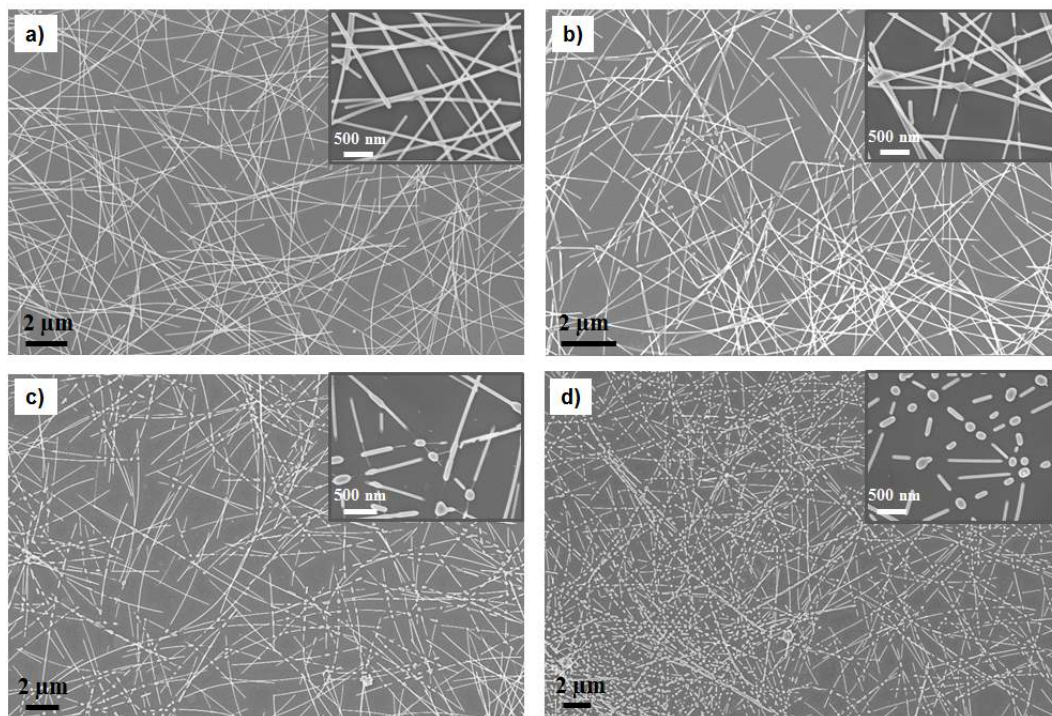


FIGURE 2.30 – Clichés MEB d'un dépôt de Ag NF sur verre après 15 min de recuit à a) 150 °C ; b) 200 °C ; c) 250 °C et d) 300 °C.

1. http://www.teijinupontfilms.jp/english/product/pen_teo.html

L'électrode présente initialement une résistance carrée de $10 \pm 2 \Omega/\square$. Après 15 minutes de recuit à 150°C , la conductivité est identique et quelques jonctions soudées apparaissent comme observé sur le cliché a). Lorsque le recuit est effectué à 200°C , la résistance du réseau augmente très légèrement ($14 \pm 4 \Omega/\square$), ce qui s'explique par la migration des atomes d'argent à certaines intersections entre nanofils diminuant le nombre de contacts inter-objets. Comme le montre le cliché en encart de l'image b), plusieurs nanofils sont quasiment sectionnés. Dans le cas de recuit à 250 ou 300°C (clichés c) et d)), après 15 min le réseau n'est plus conducteur. Cette fois-ci de nombreux nanofils sont rompus. À 300°C , la majorité des objets ne constitue plus qu'une succession de sphères (instabilité de Plateau-Rayleigh). Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [105, 128].

Le verre présente une conductivité thermique plus importante que le PEN (respectivement de $1,1 \text{ W/m.K}$ et $0,15 \text{ W/m.K}$ (données du fabricant)), ainsi l'effet de la température est potentiellement minimisé avec le PEN à temps d'exposition et température identiques. L'importance du choix du substrat a été démontrée notamment dans le cas de soudure des jonctions inter-nanofils par frittage laser [108]. Comme le montrent les clichés MEB de la Figure 2.31, après 15 min de recuit à 200°C , le réseau de Ag NF est beaucoup moins dégradé que sur verre, de nombreuses jonctions commencent à se souder mais aucun nanofil n'est proche d'être sectionné.

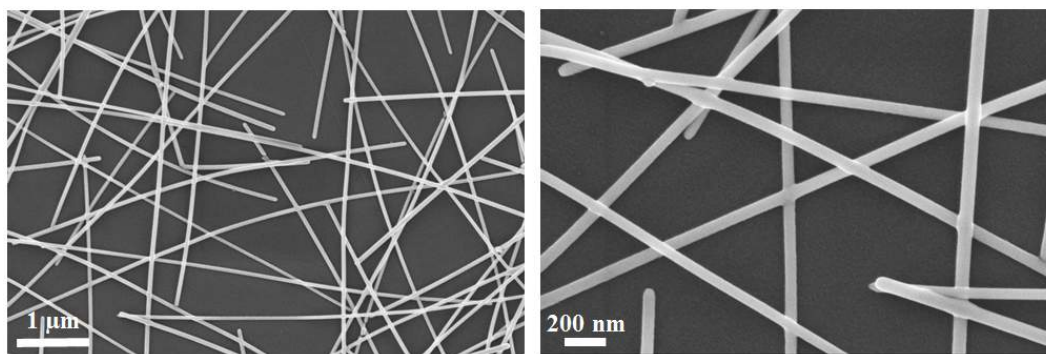


FIGURE 2.31 – Clichés MEB à différents grossissements d'un dépôt de Ag NF sur PEN après 15 min de recuit à 200°C .

Ainsi, cette étude a permis de montrer que des recuits jusqu'aux alentours de 200°C peuvent être envisagés sur les électrodes réalisées avec nos Ag NF, en respectant toutefois la tenue en température du substrat. Cette valeur est suffisante puisque dans le cas d'intégration dans des dispositifs organiques, la présence de matériaux sensibles thermiquement limite les étapes en température. Ces résultats propres à nos nanofils ont été obtenus à l'air, dans d'autres conditions (gaz neutre, encapsulation du réseau de Ag NF, autres sources de Ag NF, etc.), ils pourraient toutefois varier.

2.2.2.3 Stabilité des électrodes à l'air

L'argent est un métal noble, signifiant que grâce à son potentiel d'oxydo-réduction élevé il ne forme pas spontanément des oxydes [200]. De nombreux travaux datant de plusieurs dizaines d'années ont porté sur l'étude en détail des mécanismes de corrosion atmosphérique des films massifs d'argent [159, 201]. Il est important de noter que la distinction est souvent faite entre les comportements qui ont lieu à l'extérieur ou à l'intérieur

des bâtiments, comme le taux d'humidité relative (HR) et la concentration en polluants atmosphériques sont généralement différents. Il a été montré que bien plus que la formation d'oxydes, l'augmentation de la résistance de contact des éléments en argent provient de la sulfuration de ce dernier, formant ainsi le composé Ag_2S [202, 203]. Toutes ces recherches portent sur des films massifs, bien que de même nature chimique, il n'est pas rare d'observer des propriétés différentes lors de l'utilisation d'objets de tailles nanométriques.

Ainsi, la résistance carrée de nombreuses électrodes, réalisées sur verre ou sur PEN, à partir de plusieurs lots de solution de Ag NF, a été mesurée régulièrement. Les échantillons sont conservés dans un tiroir, c'est à dire au contact de l'air du laboratoire, mais à l'abri de la lumière. Après deux ans, la conductivité des électrodes n'a que très peu évolué, comme le montrent les graphiques de la Figure 2.32, représentant l'évolution de la résistance carrée de deux électrodes de densités différentes et ce pour deux lots de solution. Comme ce sont d'anciennes électrodes, elles ont été réalisées par dépôt de la solution à la tournette sur verre. Notons que l'augmentation de la valeur de l'écart type sur les mesures peut provenir d'un vieillissement localisé ou de la détérioration du réseau par les mesures successives de résistance carrée. En effet, comme pour les Cu NF, la mesure 4 pointes sectionne les nanofils. Toutefois, dans le cas des Ag NF, leur longueur étant beaucoup plus faible, leur nombre est plus important, ce qui rend la détérioration de quelques nanofils moins significative.

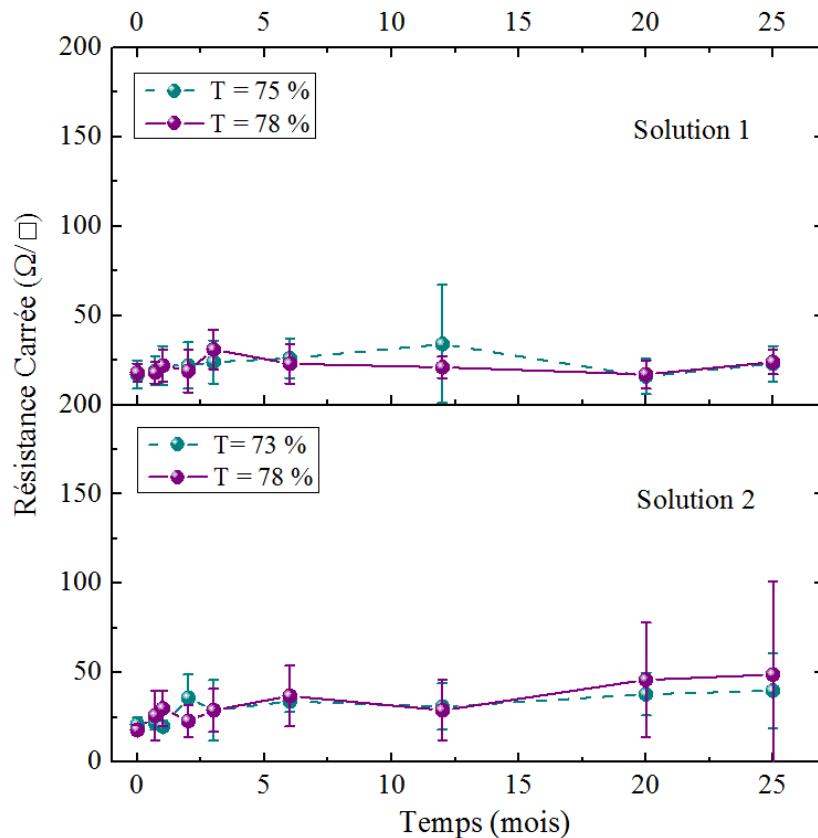


FIGURE 2.32 – Évolution de la résistance carrée de réseaux de Ag NF de différentes densités en fonction du temps pour deux synthèses distinctes de Ag NF.

L'observation au MEB de ces échantillons montre que la surface des nanofils est toujours lisse, sans présence de rugosité, seules quelques rares nanoparticules sont observées en

surface de certains nanofils. Toutefois, à plus fort grossissement, certains objets présentent tout de même des signes de dégradation tels que des amorces de striction (Figure 2.33). Des résultats similaires sont obtenus dans le cas d'électrodes réalisées par dépôt au spray de solutions de Ag NF sur PEN.

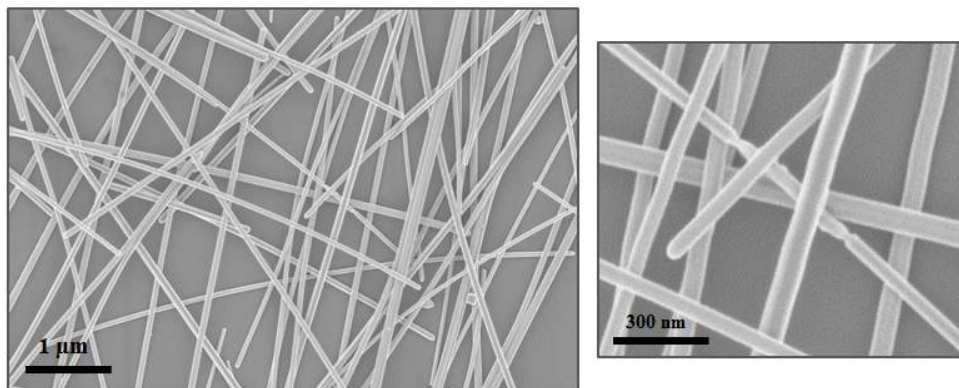


FIGURE 2.33 – Clichés MEB d'un dépôt de Ag NF sur verre après deux ans de stockage à l'air, à l'abri de la lumière.

Seules quelques équipes se sont actuellement intéressées à la stabilité des électrodes à base de Ag NF. L'engouement pour ces nanostructures étant très récent, afin d'estimer l'évolution des propriétés de la couche, le recours à des études de vieillissement accéléré est quasiment systématiquement rapporté. Quelles que soient les conditions expérimentales testées (85 °C - 85 % d'HR ; 70 °C - 70 % d'HR ; au contact de solutions corrosives ; etc.), les propriétés de conduction du réseau de Ag NF se dégradent rapidement [33, 122, 164–166].

Ayant pour notre part commencé les recherches sur l'élaboration de Ag NF depuis plusieurs années, il n'existe pas à notre connaissance d'autres études relatant le suivi à l'air de la conductivité des réseaux de nanofils durant une période aussi longue que deux ans. Seuls Moon et al. ont, comme nous, effectué un suivi de l'évolution des propriétés de leurs électrodes stockées simplement à l'air, sans présence de température ou d'humidité relative importante. Ils observent toutefois une augmentation de la résistance d'un facteur trois après seulement deux mois [35]. Ces résultats ne sont pas en accord avec ce que nous obtenons, la cause exacte de la diminution de conductivité n'a pas été étudiée dans ces travaux (oxydation et/ou sulfuration) mais de nombreux facteurs peuvent intervenir dans les mécanismes de dégradation des nanofils d'argent (résidus de matière organique (PVP) protégeant la surface, morphologie des nanofils (présence de défauts cristallins), densité du réseau, atmosphère de laboratoire différentes, etc.). L'étude de la stabilité des électrodes à base de Ag NF est une considération récente, il n'existe pas encore de loi de vieillissement établie.

Néanmoins, que la dégradation fasse suite à des contraintes « naturelles » ou accélérées, il a été communément rapporté par les équipes de recherche que dans tous les cas le dépôt d'une couche de graphène (ou oxyde de graphène) peut considérablement améliorer la stabilité des électrodes [33–35, 122, 164–166].

Le stockage des électrodes après dépôt de nanofils d'argent n'est pas dans notre cas un point critique, ceci offre donc la possibilité d'effectuer des réserves pour de futures études ou de l'approvisionnement pour des partenaires industriels. Bien que très positive,

la stabilité à l'air sur une durée supérieure à 2 ans n'est pas suffisante puisque le futur de ces réseaux de Ag NF réside en leur intégration dans des dispositifs fonctionnels. En effet, cela signifie être certainement en contact avec d'autres matériaux tout en étant soumis à des sollicitations multiples, particulièrement électrique mais aussi lumineuse. Ainsi, afin de pouvoir se positionner par rapport aux autres études de stabilité accélérée rapportées, le chapitre suivant s'attachera en partie à exposer l'influence de diverses contraintes sur la morphologie des nanofils et leurs propriétés de conduction.

2.3 Conclusion du Chapitre 2

Ce second chapitre nous a permis de détailler les étapes de synthèse et de purification développées dans ces travaux autour de Cu NF et Ag NF, ainsi que leurs propriétés optiques, optoélectroniques et mécaniques. Nous avons pu clairement identifier les nombreux verrous et difficultés inhérents à l'utilisation des nanofils de cuivre.

En effet, bien que présentant des propriétés optoélectroniques parmi les meilleures rapportées (typiquement $R_{\square} = 55 \Omega/\square$ pour $T(550) = 94 \%$), nos électrodes à base de Cu NF se heurtent à plusieurs points critiques que seules des recherches plus approfondies permettraient de contourner. Citons notamment l'absence d'une technique de dépôt reproductible et compatible avec la réalisation de grande surface, la rugosité importante des réseaux (principalement liée à la présence d'objets volumineux ($> 2 \mu\text{m}$)), facteur limitant pour certaines intégrations, ou encore le manque de stabilité des électrodes.

En comparaison, les nanofils d'argent présentent quant à eux l'avantage d'être synthétisés en ballon (et non pas en autoclave), ce qui offre la possibilité de produire de grandes quantités comme en atteste la réussite d'une synthèse de 2,5 L ($\sim 15 \text{ g}$ de AgNO_3 introduits). L'utilisation du spray permet la réalisation de dépôts homogènes sur des substrats variés de grande surface ($30 \times 30 \text{ cm}^2$), démontrant des propriétés optoélectroniques égales à celles de l'ITO (typiquement $R_{\square} = 50 \Omega/\square$ pour $T(550) = 91 \%$). De tels résultats sont obtenus de façon routinière, avec des solutions de Ag NF provenant de synthèses différentes. Ponctuellement, des dérives du procédé sont toutefois rencontrées que ce soit lors de la synthèse (purification, traitement acide) ou lors du dépôt des nanostructures. Par ailleurs, il a été vu que contrairement à l'ITO, les électrodes à base de Ag NF présentent une très bonne tenue mécanique, ce qui a été démontré grâce à la faible variation de conductivité après de multiples flexions. Enfin, la très grande stabilité des réseaux après plus de deux ans de stockage à l'air, font des Ag NF une alternative sérieuse à l'ITO.

Nous avons débuté les recherches sur ces nanostructures quasiment en même temps que les premières publications faisant état d'électrodes à base de Cu NF (2010) [27], l'utilisation des nanofils d'argent ayant été rapportée peu de temps avant (2008) [128]. Quatre ans plus tard, là où le nombre de publications concernant les Ag NF ne fait que croître d'années en années, le faible nombre de nouvelles parutions sur les Cu NF atteste de la difficulté de la mise en œuvre de ces derniers. Pour preuve, la start-up lancée en 2010 sur la commercialisation de Cu NF par l'équipe de Wiley (NanoForge Corp.) n'existe plus aujourd'hui, alors que celles commercialisant les Ag NF commencent à se multiplier. Ces observations confirment le choix que nous avons rapidement fait quant à l'orientation de nos travaux, à savoir l'approfondissement des recherches concernant les Ag NF au détriment des Cu NF.

Cependant, plusieurs verrous technologiques peuvent tout de même freiner l'intégration des nanofils d'argent dans des dispositifs fonctionnels, le Chapitre 3 s'attachera donc à les identifier et à apporter des voies d'amélioration.

Chapitre 3

Stratégies d'amélioration des performances des électrodes à base de nanofils d'argent

Comme nous venons de le présenter, les électrodes que nous avons réalisées avec les nanofils d'argent synthétisés en voie chimique présentent d'excellentes propriétés. En effet, elles démontrent des performances optoélectroniques égales à celles de l'ITO, tout en conservant leur haut niveau de conductivité électrique sous contrainte mécanique importante (flexion). Le dépôt par spray permet l'obtention d'électrodes fonctionnelles sur de grande surface et une fois déposé, le réseau de Ag NF conserve ses propriétés de conduction électrique pendant au moins 2 ans.

Toutefois, pour parvenir à l'obtention d'un film présentant ces niveaux de conduction et de transparence, comme énoncé dans le chapitre précédent, un traitement à l'acide nitrique a été mis en place. Nous tenterons, dans ce chapitre, d'expliquer l'effet de ce traitement sur les réseaux de Ag NF. Nous proposerons différentes alternatives visant également l'amélioration de la conductivité électrique des réseaux de Ag NF. La rugosité importante des électrodes et le manque d'adhésion des nanostructures sur les substrats sont aussi des inconvénients liés à l'utilisation des nanofils métalliques. Différentes stratégies d'amélioration ayant pour but de pallier ces verrous technologiques seront donc présentées. Enfin, le travail de sortie, paramètre clé des matériaux constitutifs des dispositifs optoélectroniques, sera mesuré et modulé sur nos réseaux.

Malgré la grande stabilité des électrodes à Ag NF lors de leur stockage sous conditions atmosphériques, il est important de connaître les facteurs pouvant limiter leur utilisation. Pour cela, des observations faites lors de différents essais de vieillissements accélérés de stress chimique, lumineux et électrique seront présentées.

3.1 Amélioration de la conductivité électrique du réseau de Ag NF

Comme détaillé dans le chapitre rapportant l'état de l'art (§ 1.3.2), une fois les nanofils bruts de synthèse déposés sur le substrat, quelle que soit la méthode de dépôt, les électrodes présentent généralement une mauvaise qualité en terme de conductivité électrique.

La principale raison est la résistance de contact élevée entre les nanofils liée potentiellement à la présence de polymère isolant, d'une couche d'oxyde ou d'un mauvais contact physique entre les objets. Plusieurs options s'offrent à nous afin d'améliorer la conduction du réseau de Ag NF. Le recuit en température, parfois lié à une compression mécanique, a souvent été rapporté dans la littérature [101, 103, 105, 106]. Le dépôt de polymère conducteur a aussi été plusieurs fois décrit [32, 112, 123]. En plus de ces deux axes de travail, nous avons également développé un procédé innovant qui repose sur un traitement par voie chimique à l'aide d'acide nitrique (HNO_3).

3.1.1 Traitement acide de l'électrode : déstabilisation du PVP, agent encapsulant isolant électrique

Des travaux précédents ont étudié l'influence de différentes bases et acides minéraux ou organiques sur les propriétés de conduction électrique de nos réseaux de Ag NF. De façon très surprenante, bien que connu pour être un agent oxydant puissant pouvant dissoudre certains métaux et notamment l'argent, c'est l'acide nitrique qui s'est avéré le plus efficace. Ainsi, dans l'idée de décaper les nanofils, deux traitements à l'acide nitrique (HNO_3) ont été envisagés (partie expérimentale p. 179) :

- traitement A : sur la solution de Ag NF brute lavée solvants (avant dépôt) ;
- traitement B : par immersion de l'électrode après dépôt de Ag NF (avec ou sans traitement A).

Après plusieurs essais, une concentration initiale de 5 % molaire de HNO_3 dans l'eau a été retenue. Ceci permet d'obtenir des résultats satisfaisants avec des temps expérimentaux courts, mais sans pour autant attaquer les nanostructures (des concentrations plus élevées entraînent la dissolution des nanofils). Pour éviter la formation d'agrégats de nanofils après le traitement A, la solution acide est directement mélangée à un volume donné de Ag NF en suspension dans le méthanol. Cela diminue la concentration en HNO_3 du mélange (environ 2 % molaire). Le temps de traitement (entre 5 et 15 min) n'a pas d'influence notable. Un lavage au méthanol est ensuite effectué afin de retirer les résidus d'acide. Lorsque le traitement B est effectué sur l'électrode, cette dernière est simplement immergée dans la solution de HNO_3 à 5 % durant un temps donné (généralement 15 min) puis rincée dans un second bain d'éthanol. Les deux voies sont efficaces comme illustré dans la Table 3.1 reportant les modifications de conductivité électrique induites par nos traitements HNO_3 sur deux synthèses distinctes (solution 1 et solution 2).

Il est important de préciser que les électrodes réalisées à partir des solutions de Ag NF brutes (i. e. obtenues après les lavages au méthanol et l'acétone) ne présentent pas toujours les mêmes propriétés de conduction. En effet, certaines ne conduisent quasiment pas l'électricité alors que d'autres présentent déjà des performances optoélectroniques raisonnables (exemple avec les deux cas extrêmes (i) et (v) dans la Table 3.1). La raison est probablement la quantité de matière organique résiduelle. Le traitement HNO_3 développé permet de s'affranchir de ces fluctuations puisque les électrodes réalisées à partir de nanofils traités A, ou après leur immersion dans un bain d'acide (traités B), présentent toutes des propriétés de conduction du même ordre de grandeur ($< 50 \Omega/\square$). Les échantillons (i), (ii), (v), et (vi) correspondent à quatre dépôts différents, ce qui explique que les transmittances ne soient pas identiques dans tous les cas.

Notons par ailleurs que même si le traitement A a été effectué sur la solution de Ag NF avant dépôt, l'immersion des électrodes dans la solution de HNO_3 à 5 % (traitement B)

améliore encore légèrement les propriétés de celles-ci (échantillons (iv) et (viii)). La suite du manuscrit tentera d'expliquer ces observations.

Solution 1		Solution 2	
Brute	Traitée HNO ₃ - A -	Brute	Traitée HNO ₃ - A -
(i)	(ii)	(v)	(vi)
T(550 nm) = 77 %	T(550 nm) = 86 %	T(550 nm) = 84 %	T(550 nm) = 84 %
R _□ = OL Ω/□	R _□ = 40 ± 9 Ω/□	R _□ = 23 ± 1 Ω/□	R _□ = 15 ± 3 Ω/□
Électrode immergée HNO ₃		Électrode immergée HNO ₃	
- B -	- A + B -	- B -	- A + B -
(iii)	(iv)	(vii)	(viii)
T(550 nm) = 77 %	T(550 nm) = 86 %	T(550 nm) = 84 %	T(550 nm) = 84 %
R _□ = 27 ± 10 Ω/□	R _□ = 28 ± 5 Ω/□	R _□ = 18 ± 2 Ω/□	R _□ = 10 ± 1 Ω/□

TABLE 3.1 – Influence du traitement HNO₃ sur les performances électro-optiques des électrodes à base de Ag NF, selon qu'il soit fait sur la solution brute de synthèse de Ag NF (traitement A), par immersion de l'électrode réalisée (traitement B) ou en double traitement (A+B). OL signifie Over Load soit R_□ ≥ 10⁶ Ω/□.

Néanmoins, le traitement A permet à lui seul d'obtenir des performances optoélectroniques excellentes, ce double traitement (A + B) n'est donc que rarement réalisé. Nous avons choisi de présenter des cas extrêmes pour illustrer la dispersion des propriétés de conduction électrique des solutions de Ag NF brutes (échantillons (i) et (v)), mais de façon générale, les électrodes sont légèrement conductrices avant traitement acide, pas suffisamment pour obtenir des films hautement performants. Ces tendances ont été vérifiées sur près de 50 synthèses réalisées lors de ces travaux de thèse.

Afin d'expliquer le rôle du traitement acide dans l'amélioration des propriétés de conduction, deux effets peuvent être supposés :

- 1) *retrait des résidus* de matière organique (EG, PVP) ;
- 2) *attaque de l'argent* (retrait d'une couche d'oxyde peu conductrice [162, 204]).

Dans la littérature, l'amélioration des performances électriques des réseaux de Ag NF bruts par recuit thermique est notamment associée à la décomposition des traces de matière organique [75]. Ces observations ne mettent pas en évidence la présence d'oxyde d'argent en surface des nanofils. Nous avons évalué ce point en caractérisant nos nanostructures brutes (sans traitement A ou B) par XPS (dépôt de Ag NF à la goutte sur silicium). Les manipulations ont été effectuées par Charbel Roukoss de l'entreprise Biophy Research¹. L'analyse des formes chimiques du pic Ag3d de l'argent met en évidence la présence d'une seule contribution sous forme d'un doublet Ag3d5/2 (368,3 eV) et Ag3d3/2 (374,3 eV), dont les énergies de liaison correspondent à l'argent élémentaire Ag⁰. La résolution énergétique de l'XPS (0,48 eV) n'est toutefois pas suffisante pour discriminer

1. <http://www.biophyresearch.com/>

l'argent élémentaire des formes $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}$ sur le pic. Comme l'analyse des formes chimiques du pic $\text{O}1\text{s}$ de l'oxygène ne révèle pas la présence de liaisons oxygène - métal, il peut être conclu que les formes oxydes de l'argent AgO_x ne sont donc pas détectées en extrême surface. L'hypothèse 2) de dissolution d'une couche d'oxyde par le traitement HNO_3 pour l'amélioration des performances n'est donc pas recevable. Pour vérification, la même analyse a été faite sur deux échantillons différents et les résultats sont identiques.

Ainsi, l'hypothèse 1) de retrait des résidus de matière organique semble être l'explication à retenir, un peu comme ce que ferait un recuit en température. De nombreuses techniques de caractérisation ont été essayées dans le but de comprendre les mécanismes d'action du traitement HNO_3 sur le réseau de Ag NF. Les quantités d'objets et de matières organiques résiduelles sont tellement faibles qu'aucune des méthodes testées, que ce soit l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infra-rouge, ou encore la microscopie en transmission (TEM), ne nous a permis d'expliquer la hausse de conductivité du réseau après traitement. Dans la littérature, certaines équipes parviennent toutefois à démontrer la présence de PVP avec ces méthodes. Lee et al., en se basant sur des observations TEM, rapportent ainsi que de nombreux lavages au méthanol permettent de réduire l'épaisseur de la couche de PVP couvrante de 4 à 0,5 nm [73]. En combinant l'ATG, les spectroscopies IR, Raman et l'XPS, Gao et al. montrent même qu'une monocouche de PVP est présente en surface des Ag NF et identifient les atomes d'oxygène du groupement carbonyle du PVP comme étant les éléments de liaison [62]. Dans notre cas, nous n'avons pas voulu nous appuyer sur nos résultats obtenus par ATG et spectroscopie IR qui manquent de cohérence.

C'est finalement l'XPS qui a permis de montrer que, contre toute attente, la quantité de PVP adsorbée en surface des nanofils est identique avant et après traitement A de la solution de Ag NF brute. Pour réaliser les caractérisations, un dépôt très dense de nanofils traités HNO_3 (A) ou non est déposé à la goutte sur un morceau de silicium.

Ainsi, l'analyse des formes chimiques du pic $\text{C}1\text{s}$ du carbone met en évidence la présence de la signature du PVP en surface des deux échantillons (Figure 3.1).

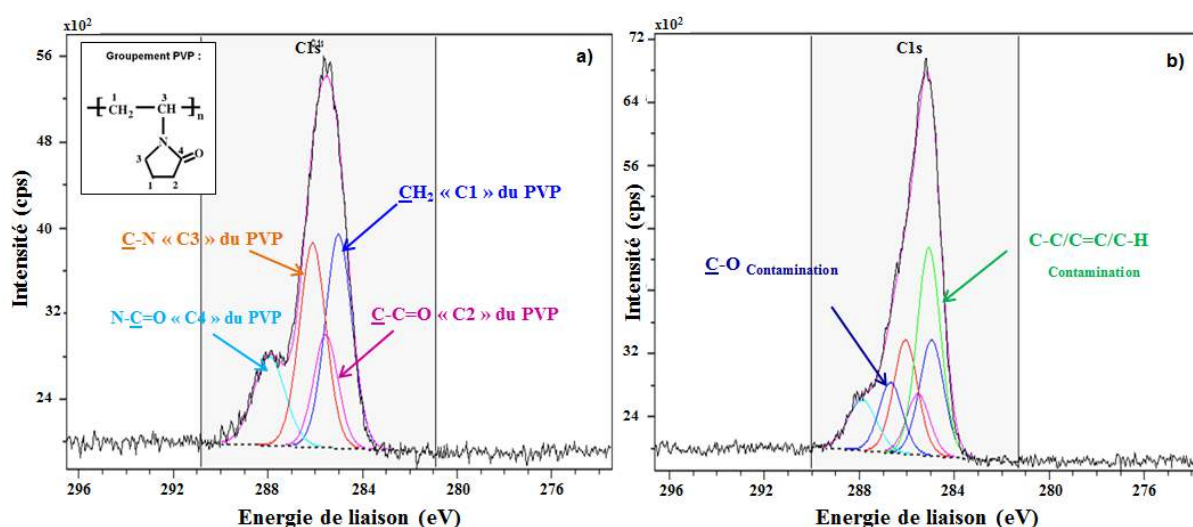


FIGURE 3.1 – Spectres XPS du pic $\text{C}1\text{s}$ du carbone de Ag NF a) bruts de synthèse ou b) traités A.

Comme il l'est annoté sur la formule chimique du PVP en encart de la Figure 3.1 a), ce polymère présente quatre liaisons carbone différentes, chacune étant caractérisée par une énergie de liaison connue. Ainsi, ces quatre contributions peuvent être déconvoluées dans le pic C1s du carbone obtenu après analyse de l'échantillon de nanofils bruts (Figure 3.1 a)). Il est à noter qu'en plus de ces quatre liaisons du PVP théorique, deux nouvelles contributions liées à une contamination apparaissent après traitement A (Figure 3.1 b)). Aussi, pour évaluer la quantité de PVP avant et après traitement acide, la proportion de carbone impliqué dans les liaisons du PVP est calculée par déduction des teneurs en carbone provenant des deux formes chimiques liées à la contamination.

En parallèle, l'étude du pic N1s de l'azote après traitement A des fils (présentée dans la suite du manuscrit en Figure 3.35 a)) révèle la présence d'une seule forme chimique correspondant aux liaisons N-C=O du PVP (énergie de liaison = 400,0 eV).

Ainsi, grâce aux compositions élémentaires de l'argent, de l'azote et du carbone (après soustraction de la contamination), les rapports N/Ag et N/C des échantillons avec ou sans traitement A sont calculés. Ils sont strictement identiques pour les deux échantillons, à savoir $N/Ag = 0,18$ et $N/C = 0,16$. Pour information, le rapport N/C du PVP théorique est de 0,17. Une seconde campagne de mesures XPS a été réalisée sur d'autres échantillons confirmant ces observations, à savoir que la quantité de PVP est identique avant et après réalisation du traitement A, malgré l'augmentation de conductivité électrique des électrodes après ce dernier ($N/Ag = 0,17$ et $N/C = 0,17$). Notons que ces caractérisations ont été effectuées sur un réseau de Ag NF après traitement A, c'est à dire réalisé sur la solution de nanofils dispersés dans le méthanol. Il est impossible de réaliser ces mesures XPS après immersion de l'échantillon XPS dans un bain d'acide (traitement B). La densité du dépôt de Ag NF est telle que tous les objets se décollent du substrat SiO₂ dès le trempage. L'XPS ne nous permet pas d'analyser les mécanismes d'action du traitement B.

En considérant que le PVP constitue une enveloppe continue autour des nanofils, comme il l'a été montré par certaines équipes [62, 73], nos observations montrent alors que le traitement A pourrait, non pas permettre de retirer, mais simplement de déstabiliser et conduire au démouillage de la couche de PVP le long des objets. Le schéma de la Figure 3.2 illustre ces deux configurations.

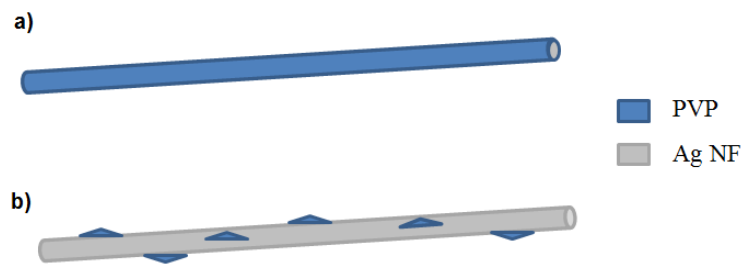


FIGURE 3.2 – Schémas illustrant un Ag NF a) brut de synthèse avec une gaine fine continue de PVP ; b) traité A, le PVP a démouillé.

En retirant partiellement le polymère PVP (isolant électrique), l'amélioration des contacts inter-objets par diminution des résistances de contact, pourrait expliquer l'augmentation de conduction du réseau de nanofils.

Certaines observations MEB réalisées après traitement A des Ag NF permettent de soutenir cette hypothèse. En effet, comme le montre le cliché MEB de la Figure 3.3 a), de nombreux petits cônes sont visibles en surface des nanofils traités A. En réalisant un zoom (en concentrant le faisceau d'électrons sur une zone de faibles dimensions) puis en revenant à la position initiale, ces petits amas ont disparus (cliché MEB b)).

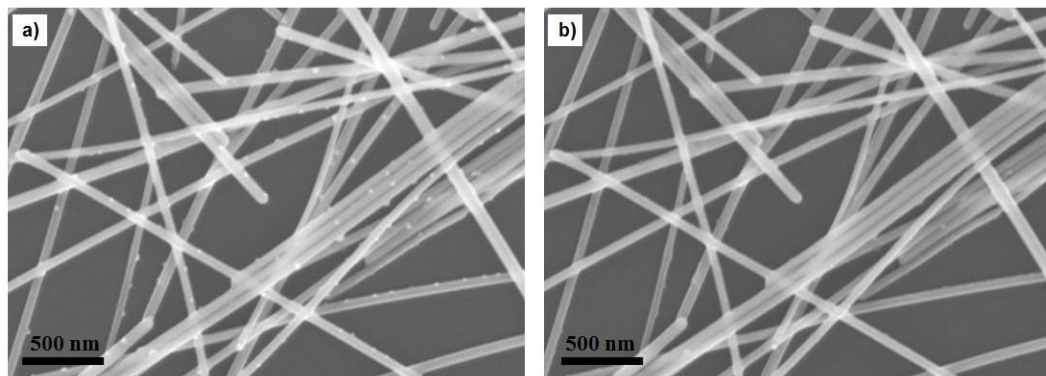


FIGURE 3.3 – Clichés MEB d'un réseau de Ag NF traités A a) avant et b) après focalisation du faisceau d'électrons.

Ces images ont été obtenues avec une tension d'accélération des électrons de 15 keV. La disparition des petits cônes en surface laisse supposer qu'ils sont bien constitués de matière organique qui est dégradée par l'énergie apportée par le faisceau d'électrons. Le phénomène se produit quasiment instantanément ce qui rend difficile la capture des images. Si nous reprenons notre hypothèse précédemment énoncée, le PVP, sous l'action du traitement HNO_3 , se rétracte pour former des petits cônes, l'énergie des électrons bombardés lors de l'observation MEB est alors suffisante pour dégrader cette matière déjà déstabilisée.

Toutefois, la majeure partie du temps, les nanostructures observées avant et après traitement HNO_3 sont similaires, la surface des nanofils étant relativement lisse. Ce type de cliché n'a été que rarement obtenu. La « propreté » initiale de la solution peut rendre plus ou moins efficace le traitement HNO_3 . Les échantillons (i) et (v) de la Table 3.1 ont d'ailleurs montré les différences de conductivité électrique qui peuvent être obtenues lors du dépôt d'une solution de Ag NF brute de synthèse. Néanmoins, la réalisation d'une seconde étape de traitement (B), par immersion de l'électrode, permet systématiquement d'améliorer les propriétés de conduction du réseau de Ag NF. Ce point laisse entendre que des résidus organiques doivent encore être présents et qu'une optimisation de notre traitement HNO_3 reste possible.

Une autre façon indirecte de confirmer l'efficacité du traitement HNO_3 est de mesurer l'évolution de la résistance 2P du réseau de Ag NF en fonction de la température. Pour ce faire, une solution de Ag NF brute est sprayée sur PEN ($10 \times 10 \text{ cm}^2$). La moitié de cette électrode est découpée et subit le traitement B, ce qui améliore considérablement les propriétés de conduction électrique. Grâce à l'aide de Mélanie Lagrange, doctorante au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP- Grenoble INP), ces deux échantillons ont été analysés sur leur banc de caractérisation thermique. La mesure est effectuée sous air, avec une rampe de température de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, la résistance est mesurée par reprise de contacts sur deux bandes de laque d'argent. Comme le montre la Figure 3.4, à température ambiante, la différence de conductivité initiale entre les deux échantillons

est très nette ($4 \cdot 10^8 \Omega$ contre 42Ω après traitement B). Nous avons intentionnellement choisi pour l'expérience un échantillon brut très peu conducteur.

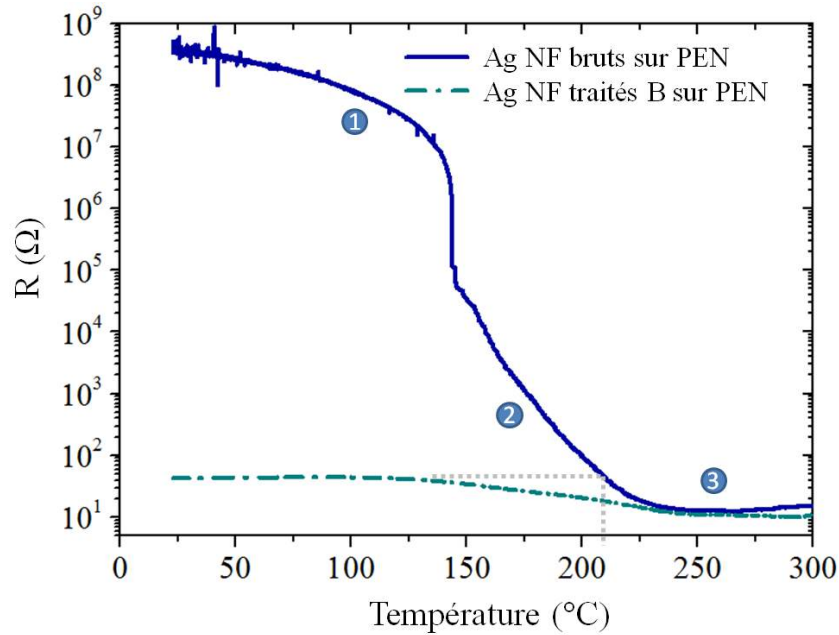


FIGURE 3.4 – Évolution de la résistance 2P en fonction de la température pour deux électrodes de Ag NF bruts sur PEN avec (pointillées) ou sans traitement B (trait plein).

Ainsi, la résistance 2P de l'échantillon brut diminue graduellement avant de voir sa conductivité électrique nettement améliorée proche de 145°C (zone ① : diminution de $3 \cdot 10^8$ à $5 \cdot 10^4 \Omega$), cela provient certainement de la désorption de résidus organiques faiblement liés aux nanofils. Ces premières ruptures de pente ne sont pas observées sur la courbe obtenue pour l'échantillon immergé dans le bain d'acide HNO_3 (traité B), seule une très légère diminution de résistance est mesurée (de 42 à 36Ω). Au regard de la température et du niveau de conduction électrique faible pour l'échantillon non traité, il nous semble plus judicieux de supposer le retrait de matière organique plutôt que la soudure des jonctions entre nanofils.

Entre 150°C et 250°C (zone ②), la résistance des deux échantillons diminue pour atteindre au final la même valeur. Alors que la résistance du réseau brut chute de façon drastique (de $3 \cdot 10^4$ à 13Ω), celle de l'échantillon traité B est abaissée d'un facteur 3 (de 36 à 11Ω). Cette zone de température correspond à la fois à la température d'ébullition de l'EG (197°C) mais aussi à la température de transition vitreuse (T_g) du PVP (variable selon les sources : $150 - 170^\circ\text{C}$). Le passage de la T_g du PVP augmente la mobilité macromoléculaire des chaînes de polymère, facilitant son démouillage. Le retrait ou la « réorganisation » des résidus de matière organique est donc encore une des causes possibles. À cela s'ajoute la fusion des nanofils et la soudure des jonctions inter-objets abaissant les résistances de contact.

Ainsi, pour atteindre la valeur initiale de résistance obtenue grâce au traitement B du réseau de Ag NF (42Ω), l'échantillon brut doit être chauffé jusqu'à 210°C (comme illustré par les pointillés gris sur la Figure 3.4). Cette valeur est en accord avec les températures de recuit pour l'amélioration des performances des électrodes souvent rapportées dans la littérature [101,103,105,128]. Notre traitement B permet donc d'obtenir des performances optoélectroniques similaires, mais à température ambiante.

Le point de plus basse résistance est identique pour les deux échantillons et se situe vers 250 °C, température non compatible avec l'utilisation de substrat polymère (zone ③ Figure 3.4). En effet, pour être dans des conditions d'intégration ces essais sont effectués sur PEN, à l'arrêt de la mesure (300 °C) ce dernier a perdu sa planéité par relaxation des contraintes.

L'allure générale de la courbe du réseau de Ag NF bruts sur PEN est similaire à ce qu'observe l'équipe de D. Bellet (LMGP - Grenoble INP) dans le cas d'électrodes à Ag NF bruts réalisées sur verre [205]. Le choix du substrat peut toutefois influencer sur les cinétiques des phénomènes comme vu précédemment § 1.3.3.4).

En effet, contrairement aux résultats obtenus lors de l'étude de la stabilité thermique des nanofils déposés sur verre (§ 2.2.2.2), la conductivité est encore mesurable à 300 °C. Elle est toutefois perdue après retour du substrat à température ambiante. Lors du passage de la T_g du substrat entraînant le ramollissement de ce dernier en température, les nanofils se sont incrustés dans celui-ci (Figure 3.5), créant ainsi un matériau composite. La matrice de polymère entourant les nanofils a probablement permis d'augmenter leur stabilité et ainsi de limiter la formation de gouttelettes (instabilité de Plateau-Rayleigh).

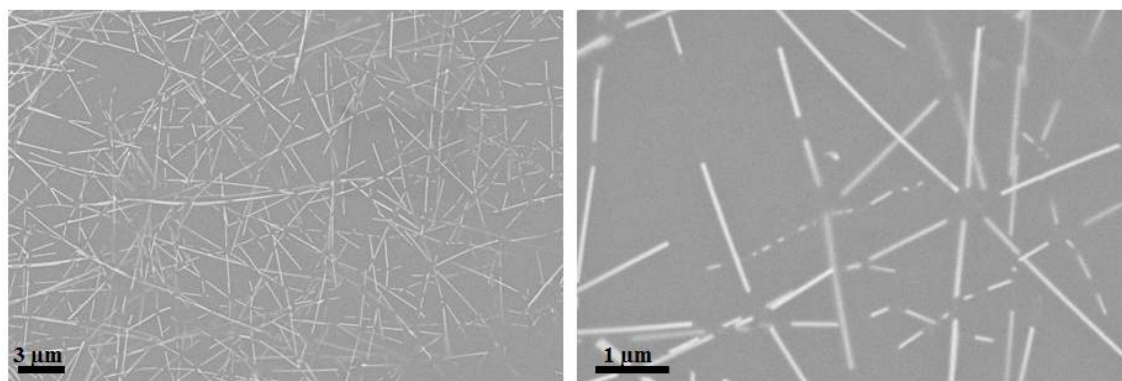


FIGURE 3.5 – Clichés MEB du réseau de Ag NF traités B déposés sur PEN après mise en température jusqu'à 300 °C.

En refroidissant, le polymère est redevenu rigide ce qui a pu causer la rupture des nanofils. Les observations MEB sont différentes de celles présentées précédemment (§ 2.2.2.2). En effet, contrairement aux essais sur verre, aux intersections entre plusieurs nanofils les phénomènes de migration de l'argent conduisant à la formation de particules sphériques ne sont pas observés. À la place, les jonctions entre nanostructures sont simplement sectionnées. Les mécanismes de dégradation des nanofils en température sont donc intimement liés au substrat utilisé.

Le traitement A est systématiquement effectué sur la solution de nanofils d'argent. Il nous permet, sans avoir recours à des étapes de recuit en température, d'obtenir des électrodes démontrant d'excellentes propriétés optoélectroniques, quelles que soient les caractéristiques de la solution initiale. En effet, même si les étapes de purification (solvants) sont toujours réalisées à l'identique, aux vues des performances des électrodes faites avec la solution brute, il semblerait que la quantité de matière organique résiduelle ne soit pas toujours équivalente d'une synthèse à l'autre. Néanmoins, la mise au point de notre traitement A permet de ne pas dépendre de ce paramètre et rend les performances électro-optiques des électrodes similaires pour toutes les synthèses. Celles-ci répondent d'ailleurs

parfaitement aux exigences requises pour permettre l'intégration des électrodes à Ag NF dans des dispositifs fonctionnels. En croisant deux techniques (XPS et caractérisation thermique), nous avons montré que le traitement acide permet de faire démouiller le PVP ce qui diminue de ce fait les résistances de contact inter-objets. La caractérisation par spectroscopie Raman des réseaux de Ag NF avec ou sans traitement acide serait une méthode qui pourrait aussi permettre de mettre en évidence la persistance de la présence de PVP après traitement.

3.1.2 Soudure des jonctions et amélioration des contacts entre nanofils par compression en température

Nous venons de voir que, grâce à la mise en place de notre traitement acide A, les électrodes à Ag NF réalisées présentent des propriétés optoélectroniques satisfaisantes. Toutefois, le double traitement acide (A+B) a montré qu'il est possible d'améliorer encore la conductivité électrique du réseau de Ag NF traités A. Comme le traitement B consiste à immerger les électrodes dans un bain d'acide HNO_3 , cette étape n'est pas forcément compatible avec les procédés de fabrication de certains dispositifs (notamment dans le cas où l'électrode à Ag NF est au sommet d'un empilement de multiples couches de matériaux organiques). Nous avons donc étudié en parallèle la compression en température du réseau de Ag NF.

La réalisation d'électrodes sur substrat flexible limite la température de recuit à des valeurs compatibles avec la tenue thermique du polymère utilisé. Dans les dispositifs, les deux principaux substrats polymères sont le PEN et le PET (températures limites d'utilisation respectivement de 160 °C et 105 °C²). Bien que toutes nos études soient menées sur PEN, il est important de considérer les propriétés du PET comme contraintes limitantes puisqu'il est très souvent utilisé dans les dispositifs.

Par ailleurs, la partie précédente a montré que pour engendrer une diminution significative de la résistance des réseaux de Ag NF uniquement traités B sur PEN, une température d'au moins 150 °C est nécessaire (avec une rampe de 2 °C/min). À 250 °C, la résistance est quatre fois plus faible que la valeur initiale (Figure 3.4). Ainsi, pour entraîner une amélioration de la conductivité du réseau uniquement grâce à la température, des valeurs élevées sont nécessaires, ce qui est peu compatible avec l'utilisation de substrat polymère.

Une solution consiste donc à allier le recuit thermique à la compression mécanique. La température permet de rendre les nanofils plus ductiles ce qui réduit la pression nécessaire à l'amélioration des jonctions entre objets. Afin de réaliser une étude complète, une électrode de taille 10 × 10 cm² sur PEN a été découpée en morceaux de 2,5 × 2,5 cm². Le traitement A fait partie intégrante de notre procédé d'élaboration, la solution de nanofils a donc été traitée avant dépôt au spray. Le réseau de nanofils présente initialement une transmittance de 91 % pour une résistance carrée de 50 Ω/\square . Une presse mécanique disposant de deux plateaux chauffants a été utilisée. Dans le but de déterminer le couple idéal pression/température, des essais ont été réalisés à température ambiante, 60 °C et 100 °C avec des masses appliquées sur le réseau de 2, 4 et 6 tonnes (t). Pour estimer la pression appliquée, au vue de l'épaisseur des substrats (125 μm), la surface considérée est celle des plaques métalliques en contact avec les électrodes (180 cm²) et non celles de ces dernières (6,25 cm²). Ainsi les pressions appliquées sur le réseau de Ag NF sont

2. Données fournies par le constructeur Teijin Dupont Films consultables à l'adresse : http://www.tejindupontfilms.jp/english/product/pen_teo.html

approximativement de 1, 2 et 3 MPa pour des masses de 2, 4 et 6 t respectivement. Les conditions sont maintenues pendant 15 minutes. Un film en Téflon® est placé entre l'électrode et le plateau chauffant supérieur afin d'éviter la détérioration du réseau de nanofils et le transfert des objets.

Le tableau de la Figure 3.6 récapitule tous les essais réalisés. Les variations de transmittance à 550 nm ($\Delta T/T = (T_{finale} - T_{initiale})/T_{initiale}$) et de résistance carrée ($\Delta R/R = (R_{\square finale} - R_{\square initiale})/R_{\square initiale}$) induites, de même que les clichés MEB associés sont reportés.

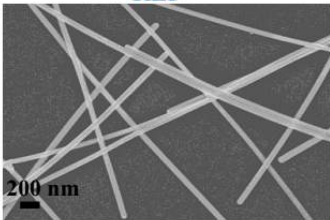
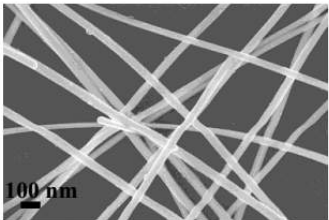
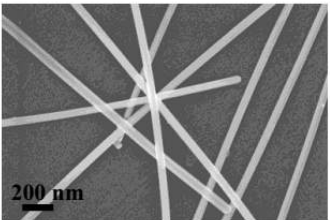
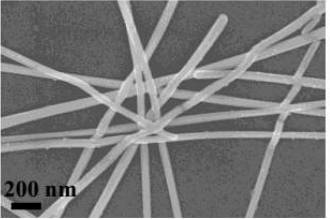
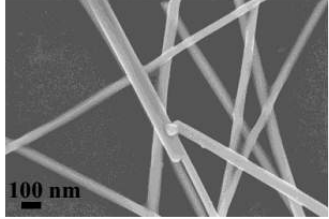
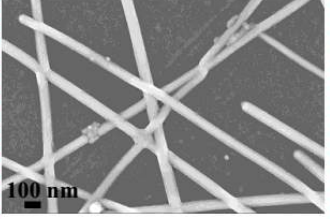
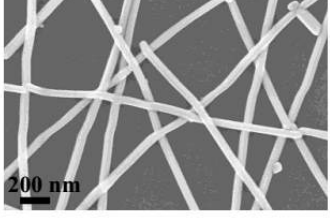
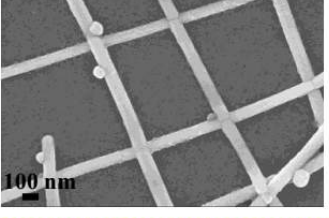
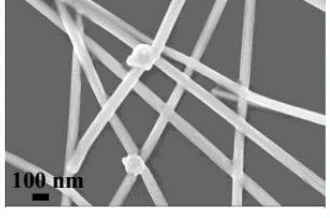
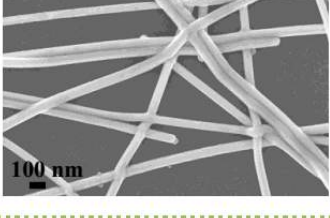
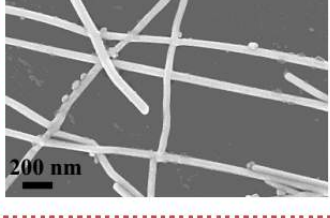
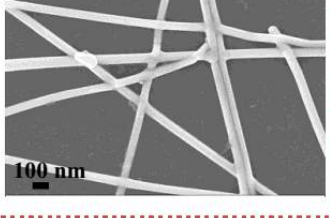
T P	Tamb	60 °C	100 °C
	$R_{\square i} = 50 \Omega/\square$ $T(550)_i = 91\%$ REF	$\Delta R/R = 0\%$ $\Delta T/T = 0\%$	$\Delta R/R = 0\%$ $\Delta T/T = 0\%$
0			
2 t	$\Delta R/R = -38\%$ $\Delta T/T = -2\%$ 	$\Delta R/R = -56\%$ $\Delta T/T = -2\%$ 	$\Delta R/R = -65\%$ $\Delta T/T = -12\%$ 
4 t	$\Delta R/R = -58\%$ $\Delta T/T = -4\%$ 	$\Delta R/R = -69\%$ $\Delta T/T = -5\%$ 	$\Delta R/R = -64\%$ $\Delta T/T = -17\%$ 
6 t	$\Delta R/R = -62\%$ $\Delta T/T = -3\%$ 	$\Delta R/R = -60\%$ $\Delta T/T = -11\%$ 	$\Delta R/R = +9\%$ $\Delta T/T = -19\%$ 

FIGURE 3.6 – Tableau récapitulatif des différents essais de compression en température réalisés sur des électrodes à Ag NF sur PEN (de 0 à 6 tonnes et de l'ambiante à 100 °C). La zone verte correspond aux couples optimaux. La zone rouge correspond aux conditions défavorables.

Il ressort de cette étude que l'application d'une pression s'accompagne systématiquement d'une dégradation plus ou moins importante du substrat PEN. L'apparition d'une teinte blanche entraîne une diminution de transmittance (perte de transparence de 2 à 19 %). Cet effet, plus ou moins marqué selon la pression exercée, est exacerbé à température élevée (par exemple $\Delta T/T = -19\%$ pour 6 t à 100 °C). Bien que l'amélioration de la conductivité du réseau soit aussi souvent importante dans ces conditions, cette diminution de transparence n'est pas compatible avec l'obtention d'électrodes hautement performantes. La zone en pointillés rouges dans le tableau de la Figure 3.6 met en valeur les quatre essais pour lesquels l'effet de la pression est optiquement négatif (exacerbé en température).

À l'inverse, la zone en pointillés verts désigne les essais pour lesquels les conditions expérimentales permettent d'améliorer significativement les performances des électrodes, pour tendre vers le meilleur compromis R_{\square}/T . Bien que la transmittance des échantillons soit aussi légèrement atténuée (jusqu'à - 5 %), cela est largement compensé par la diminution de résistance carrée (jusqu'à - 69 % après application de 4 t à 60 °C durant 15 min). Les images MEB montrent bien que les nanofils sont écrasés les uns sur les autres, dans certains cas les jonctions entre deux objets sont même soudées. Notons que la seule mise en température (≤ 100 °C) de l'électrode, sans compression, n'entraîne aucune modification de conductivité ou de transparence du réseau de Ag NF, ce qui est en accord avec les observations faites précédemment (§ 2.2.2.2 et 3.1.1). Afin de rester dans une optique de développement de post-traitements peu énergivores, le couple température ambiante/6 t semble être le meilleur compromis. Notons que dans ces conditions, la réalisation d'une étape de compression est plus efficace que celle du traitement B (diminution de la résistance carrée d'environ - 60 % par rapport à la valeur initiale contre environ - 30 % après traitement B).

Ainsi, selon les performances attendues il est possible d'adapter les conditions de pression et de température du post-traitement réalisé. Le type de substrat peut aussi être un facteur de choix. Typiquement dans le cas d'électrodes réalisées sur verre, les pressions envisageables sont très réduites (2 t maximum). Afin d'être parfaitement compatible avec la réalisation d'électrodes transparentes à l'échelle industrielle, la compression du réseau peut être faite par laminage entre deux rouleaux chauffants [106].

3.1.3 Dépôt de polymère conducteur PEDOT:PSS

Nous avons vu dans le chapitre précédent (§ 2.1.2.4) que le dépôt d'une couche de polymère conducteur sur le réseau de Cu NF peut présenter de nombreux avantages, tant sur les propriétés mécaniques des électrodes que sur leurs performances optoélectroniques. Ainsi une couche de PEDOT:PSS a aussi été déposée sur le réseau de Ag NF. Après de multiples essais avec différentes conditions de dépôt, nous avons constaté qu'un film très fin de polymère suffit à modifier la conductivité du tapis de nanofils, sans pour autant trop abaisser la transparence de l'électrode (- 2 %). Ainsi, pour obtenir une couche de PEDOT:PSS (Clevios PH 1000 - 1,3 % massique dans l'eau) d'environ 50 nm, ce dernier est dilué dans l'isopropanol (50/50) puis déposé à 5000 tr/min durant 50 secondes. À épaisseur équivalente, la couche de PEDOT:PSS seule présente une résistance carrée de $2.10^5 \Omega/\square$.

La Table 3.2 reporte les modifications de conductivité du réseau de Ag NF traités A (acide solution) induites par le dépôt de PEDOT:PSS. Ces électrodes sont réalisées sur

PEN par dépôt de la solution de Ag NF au spray. Deux densités de réseaux différentes ont été préparées (échantillon 1 et 2).

Spray Ag NF traités A	
Échantillon 1	Échantillon 2
T(550 nm) = 95 %	T(550 nm) = 86 %
$R_{\square} = 10^6 \Omega/\square$	$R_{\square} = 42 \pm 2 \Omega/\square$
Dépôt de PEDOT:PSS	
T(550 nm) = 93 %	T(550 nm) = 84 %
$R_{\square} = 144 \pm 45 \Omega/\square$	$R_{\square} = 16 \pm 1 \Omega/\square$

TABLE 3.2 – Influence du dépôt de PEDOT:PSS sur la résistance carrée et la transparence de réseaux de Ag NF traités A nébulisés sur PEN.

Le dépôt de PEDOT:PSS entraîne une nette amélioration des propriétés de conduction des électrodes à Ag NF, particulièrement lorsque la densité de nanofils en surface est faible (échantillon 1). En effet, si le réseau présente initialement une résistance carrée de $42 \Omega/\square$, la fine couche de polymère conducteur permet de descendre à $16 \Omega/\square$. Cette variation est similaire à ce qui a été rapporté dans la littérature [32, 112, 123, 150]. Toutefois, dans ces études les électrodes sont systématiquement déjà très conductrices. Le passage, dans notre cas, d'une résistance carrée de $10^6 \Omega/\square$ à une valeur de $144 \Omega/\square$ uniquement par dépôt d'une couche de polymère peu conductrice ($10^5 \Omega/\square$) n'était donc pas attendu. Des évolutions similaires ont été obtenues pour des échantillons effectués à la tournette ou sur verre.

Pour expliquer cette synergie surprenante entre les deux matériaux, les hypothèses sont identiques à celles présentées lors des discussions concernant les Cu NF (§ 2.1.2.4). Elles reposent sur :

- 1) l'effet de plaquage lors du dépôt de polymère augmente le contact physique entre deux nanofils ;
- 2) le caractère conducteur du polymère diminue la résistance de contact aux jonctions et facilite le transport électronique au sein de l'électrode en remplissant les mailles vides du réseau de Ag NF (rôle de relai électrique).

Ce dernier effet est d'autant plus marqué pour les électrodes réalisées à la tournette car les nanostructures ont tendance à être alignées dans la même direction sous l'influence de la force centrifuge en bords d'échantillon. Dans ce cas, le dépôt de PEDOT:PSS améliore aussi l'homogénéité des propriétés de conduction électrique.

Afin de discriminer ces deux effets, une couche continue de polystyrène (PS), polymère isolant électrique, a été déposée sur le réseau de Ag NF traités A. Elle permet, elle aussi, la diminution de la résistivité de l'électrode, bien que l'amélioration des propriétés électriques soit moins marquée que dans le cas d'un dépôt de polymère conducteur. Par exemple, après dépôt de PEDOT:PSS la résistance carrée initialement de $340 \pm 124 \Omega/\square$ chute à $84 \pm 7 \Omega/\square$ alors qu'elle est de $220 \pm 70 \Omega/\square$ après le dépôt d'une couche de PS. Ce résultat montre que même si le phénomène de plaquage est ici efficace, il ne suffit pas à expliquer l'amélioration des performances électriques. Les deux effets agissent simultanément et le caractère conducteur du polymère est déterminant.

Les clichés MEB de la Figure 3.7 confirment que le polymère recouvre totalement les nanofils malgré sa fine épaisseur (50 nm). L'observation avec un angle de 45° (image a)) permet de voir que les nanofils sont bien plaqués les uns sur les autres, la gaine de polymère est nettement visible.

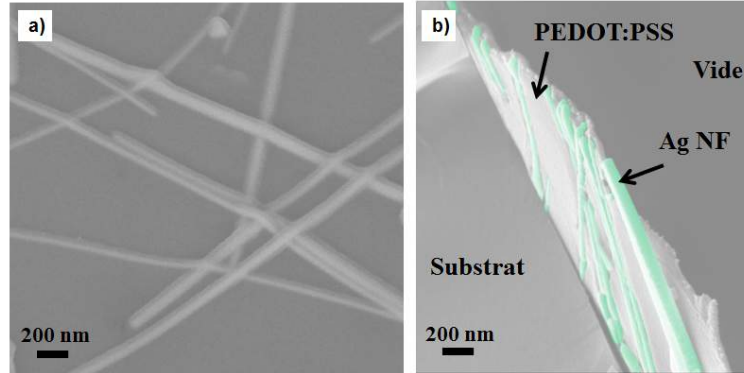


FIGURE 3.7 – Observations MEB d'un dépôt de Ag NF recouvert par une fine couche de PEDOT:PSS a) vue à 45° (dépôt sur PEN) ; b) vue à 90° (dépôt sur silicium).

L'observation de l'échantillon tilté à 90° (sur substrat silicium clivé) est encore plus parlante, les espaces inter-nanofils sont uniformément comblés par le polymère (image b)). Le cliché MEB a été retouché afin de coloriser les nanofils en vert pour plus de clarté. Par ailleurs, il est intéressant de noter que le composite Ag NF - PEDOT:PSS s'auto-suppporte, ce qui atteste du gain de cohésion du réseau.

Par analogie avec la discussion concernant le rôle d'une couche de PEDOT:PSS déposée sur un réseau de Cu NF (§ 2.1.2.4), une troisième hypothèse peut être avancée pour expliquer le rôle de ce polymère : son caractère acide ($\text{pH} = 2,5$). Les modifications des propriétés de conduction électrique présentées dans la Table 3.2 ont été obtenues sur des électrodes dont les nanofils ont préalablement subi le traitement A. Cependant, un essai sur un échantillon réalisé avec des Ag NF bruts permet d'obtenir des résultats similaires. En effet, un dépôt de PEDOT:PSS est effectué sur l'échantillon (i) (Table 3.1) quasiment isolant utilisé pour comprendre les mécanismes d'action de notre traitement acide. La résistance carrée initialement non mesurable ($OL > 10^6 \Omega/\square$) est à présent de $6,0 \pm 0,5 \Omega/\square$. Pour comparaison le traitement B permet de diminuer la résistance carrée de cette électrode à $27,0 \pm 14,0 \Omega/\square$ (échantillon (iii) Table 3.1). Un dépôt de PEDOT:PSS sur cet échantillon traité B améliore encore ses propriétés de conduction électrique ($4,5 \pm 0,5 \Omega/\square$). Ainsi, le dépôt de polymère conducteur sur un réseau de Ag NF non traités HNO_3 permet d'atteindre une résistance carrée très proche de celle obtenue en combinant le traitement B et le dépôt de PEDOT:PSS. Pour comparaison, lors de la réalisation de notre traitement A, le mélange de la solution de Ag NF avec l'acide nitrique présente un pH supérieur à 2 (mesure papier pH), dans le cas du traitement B, il est proche de 2.

Le caractère acide du PEDOT:PSS peut donc potentiellement avoir une influence sur le démouillage de la matière organique présente sur les nanofils bruts. Cette hypothèse (en plus du retrait de l'oxyde natif en surface) avait aussi été émise dans le cas du dépôt du polymère sur un réseau de CuNF. Il existe à présent commercialement du PEDOT:PSS de pH neutre, en déposer une fine couche sur le réseau de Ag NF permettrait de mieux comprendre quelle propriété de ce polymère est la plus impliquée dans l'amélioration des

performances de conduction électrique.

Le PEDOT:PSS est utilisé dans les cellules solaires organiques réalisées au laboratoire. Il sert à faciliter le transport des charges positives et est donc dans certaine configuration déposé sur l'électrode transparente. Ainsi, la diminution de la résistance carrée du réseau de nanofils après dépôt de celui-ci présente un avantage certain. Par ailleurs, cette étude a montré que dans le cas où le réseau de Ag NF est amené à être recouvert de PEDOT:PSS, la réalisation du traitement HNO_3 (A ou B) n'est pas forcément nécessaire au vu de la faible amélioration de conductivité qu'il engendre.

Pour conclure sur cette première partie, nous avons vu que la mise en place de notre traitement acide A, réalisé sur la solution de Ag NF, permet d'obtenir d'excellentes propriétés optoélectroniques quelles que soient les performances initiales de la solution brute. En effet, les solutions de Ag NF brutes de synthèse présentent initialement des propriétés de conduction parfois très différentes d'une synthèse à l'autre du fait de la quantité de matière organique résiduelle variable (cf. échantillons (i) et (v) de la Table 3.1). La mise au point du traitement A permet de s'affranchir de ce paramètre et fait donc partie intégrante de notre processus de purification. Toutefois, nous avons vu qu'il reste possible de diminuer la résistance carrée des électrodes à Ag NF traités A. Trois possibilités ont été envisagées : le traitement acide B (immersion de l'électrode), la compression en température ou le dépôt d'une fine couche de PEDOT:PSS. Le graphique de la Figure 3.8, permet de comparer les améliorations de conductivité induites lorsque ces trois post-traitements sont effectués sur une électrode à Ag NF traités A. Ainsi, comme cette dernière est le point de référence, la modification de résistance carrée mesurée après les post-traitements est présentée en valeur relative par rapport à la valeur résistance carrée initiale : $\Delta R/R = (R_{\square \text{post-traitement}} - R_{\square \text{traitement A}}) / R_{\square \text{traitement A}}$.

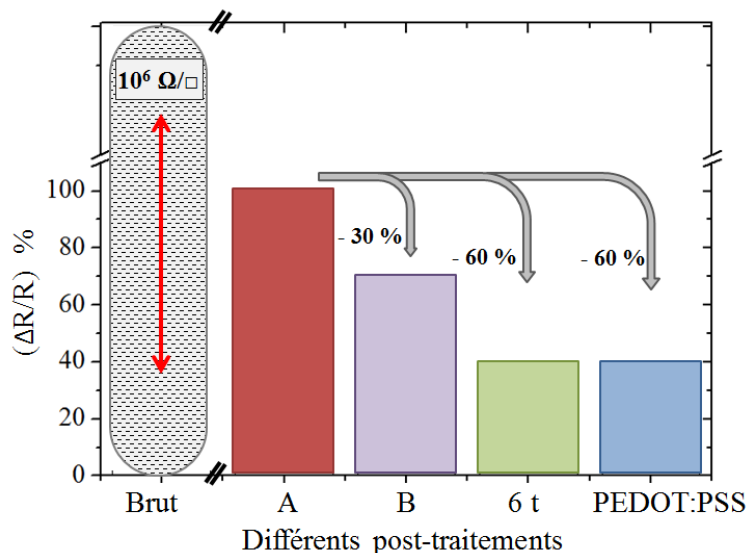


FIGURE 3.8 – Variation de résistance carrée d'une électrode à Ag NF traités A en fonction du type de post-traitements réalisés.

La barre grise en pointillés permet simplement d'illustrer le fait que les électrodes réalisées avec la solution de Ag NF brute présentent des gammes de conductivité variables (de quelques dizaines à plus de $10^6 \Omega/\square$). Le traitement A entraîne systématiquement une

diminution de résistance carrée.

Ainsi, il ressort de ce graphique récapitulatif que la compression de l'électrode (à 6 t) ou le dépôt d'une fine couche de PEDOT:PSS (50 nm) entraînent une diminution de la résistance carrée de l'ordre de 60 % ce qui est deux fois plus important que ce que permet d'obtenir le traitement B (- 30 %). Ce graphique a pour but de montrer la tendance la plus couramment observée, ponctuellement des points peuvent toutefois diverger.

Selon les niveaux de conduction et de transparence recherchés, mais aussi en fonction du procédé de fabrication du dispositif d'intégration, l'un de ces trois post-traitements pourra donc être réalisé sur l'électrode traitée A. D'autre part, comme ce sera détaillé dans la suite du manuscrit, la compression en température et le dépôt d'une couche de PEDOT:PSS permettent aussi d'avoir une action sur d'autres propriétés de l'électrode (rugosité, adhésion, travail de sortie ou encore stabilité).

3.2 Modification de la rugosité des électrodes et de l'adhésion des nanofils sur le substrat

Deux des verrous souvent rapportés quant à l'utilisation d'un réseau de nano-objets à fort facteur de forme en tant qu'électrode transparente sont la *rugosité* importante du film et la faible *adhésion* des nanofils sur le substrat. Ce dernier est moins critique comme les dépôts sont très souvent intégrés dans des dispositifs multicouches ou encapsulés.

Afin de caractériser ces deux aspects, la topologie de surface par microscopie à force atomique (AFM) et un simple test de pelage (ou test du scotch) sont utilisés. Le principe de fonctionnement de l'AFM est décrit en Annexe E.1. Comme l'illustrent les images de la Figure 3.9, la rugosité du réseau de Ag NF est très dépendante de la taille de balayage réalisée, ce qui s'explique par la présence de sous-produits volumineux.

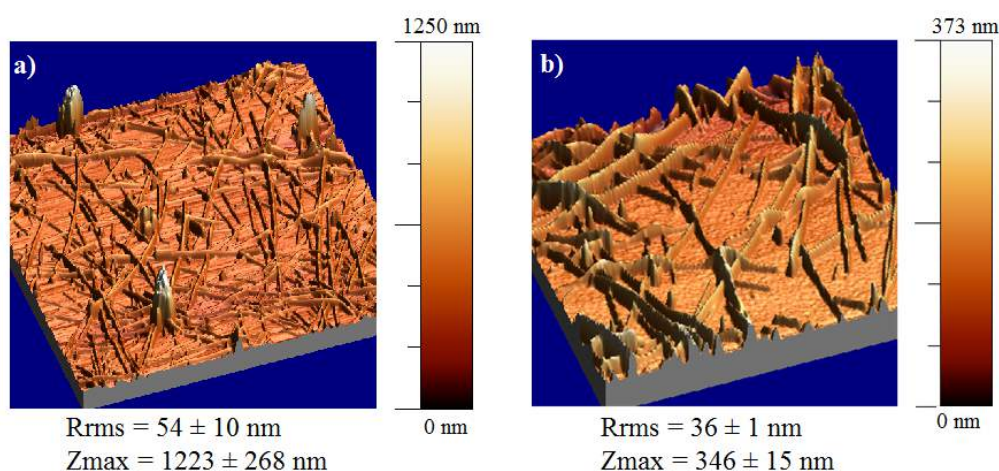


FIGURE 3.9 – a) Rugosités et hauteurs de pics associées de Ag NF sur PEN mesurées par AFM a) balayage 20 x 20 μm^2 et b) balayage 10 x 10 μm^2 en représentation 3D.

En effet, la rugosité quadratique moyenne (R_{rms}) est légèrement inférieure lorsqu'une zone ne contenant que des nanofils est analysée (36 nm contre 54 nm), par contre la hauteur de pic maximale (Z_{max}) est, elle, significativement plus faible (346 nm contre 1,2 μm). La deuxième étape de décantation qui permet de s'affranchir en très grande

partie de ces gros objets n'ayant pas encore été mise au point au moment de ces essais, afin de comparer la modification de rugosité il a été choisi de faire des balayages de petites dimensions, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, localisés dans des zones exemptes d'objets trop volumineux. Ce choix est en accord avec la littérature, les balayages AFM présentés sont le plus souvent inférieurs à $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ [36, 89, 93, 105]. Les valeurs de rugosité RMS (Rrms) rapportées sont très variables mais sont du même ordre de grandeur que celles que nous obtenons (entre 20 nm et 110 nm). La hauteur de pic maximale n'est par ailleurs que rarement précisée. Il est tout même important de garder à l'esprit que les sous-produits volumineux peuvent être la cause de courts-circuits dans le cas d'intégration dans des dispositifs multicouches.

Afin d'estimer les propriétés d'adhésion d'un matériau sur un substrat, un test rapide et classiquement utilisé consiste à déposer puis retirer un morceau de scotch. Comme le montre la Figure 3.10, après pelage du scotch, aucun nanofil ne subsiste à la surface du PEN, la démarcation est nette et la conductivité est complètement perdue.

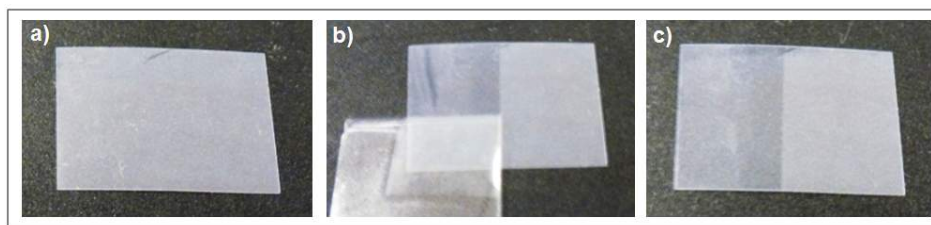


FIGURE 3.10 – Test de pelage effectué sur un dépôt de Ag NF sur PEN : photographies a) avant ; b) pendant et c) après retrait du scotch.

Un transfert complet du réseau de Ag NF est observé sur l'adhésif du scotch. Plusieurs pistes ont été explorées pour améliorer la rugosité et l'adhésion. Il est apparu que les solutions initialement choisies dans le but de diminuer la rugosité du réseau, s'avèrent aussi améliorer considérablement l'accroche des nanofils sur le substrat.

3.2.1 Compression en température

Comme les clichés MEB de la Figure 3.6 l'ont montré, après compression (en température ou non) du réseau de nanofils d'argent, les objets sont plaqués les uns sur les autres et certaines jonctions entre nanofils sont soudées, entraînant probablement une modification de la *rugosité* du réseau de Ag NF. Ainsi, les rugosités des échantillons réalisés pour l'étude de la modification des propriétés optoélectroniques par compression en température (cf. Figure 3.6) ont été mesurées. Nous ne reporterons pas les douze échantillons analysés mais seulement ceux qui présentent le plus d'intérêt. Typiquement, les deux réseaux de Ag NF pour lesquels l'amélioration des propriétés optoélectroniques est la plus significative, à savoir ceux pour les conditions de compression suivantes : a) 15 minutes à température ambiante sous 6 tonnes et b) 15 minutes à 60 °C sous 4 tonnes.

Comme le montre les balayages AFM $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ réalisés sur ces deux échantillons après compression (Figure 3.11 a) et b) respectivement), il n'y a pas de différence significative de rugosité (~ 26 nm) entre ces deux conditions.

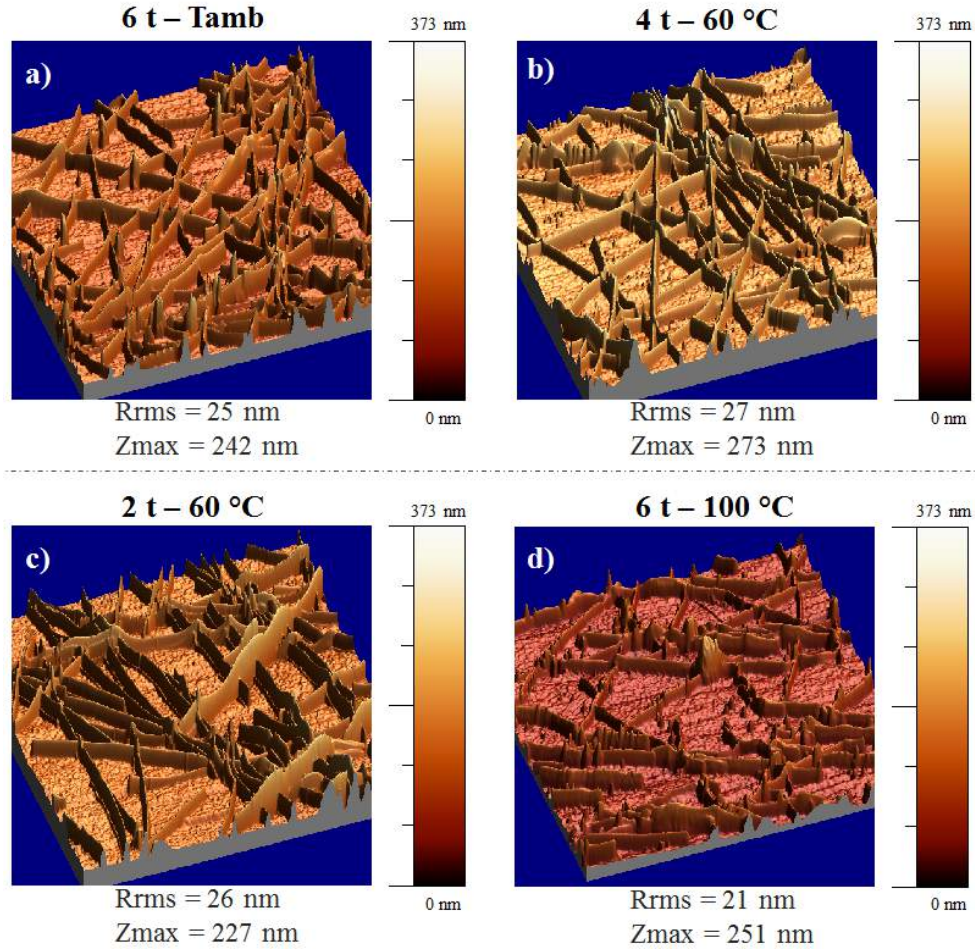


FIGURE 3.11 – Balayages AFM $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ en 3D (images de hauteur) de Ag NF sur PEN après 15 min de compression a) à 6 t et température ambiante ; b) à 4 t et 60 °C ; c) à 2 t et 60 °C et d) à 6 t et 100 °C (avant compression : Rrms = 36 nm et Zmax = 346 nm).

En effet, les rugosités RMS et les hauteurs de pics maximales (Zmax) sont similaires, bien que l'application de 6 t semble tout même entraîner une légère diminution de Zmax (242 nm contre 273 nm). Par contre, la rugosité de ces deux réseaux (a) et b)) de Ag NF après compression est effectivement inférieure par celle du réseau de Ag NF initial (Rrms = 36 nm et Zmax = 346 nm).

Ainsi, cette étude montre que quelles que soient les conditions de pression et de température utilisées, la rugosité du dépôt de Ag NF est diminuée. Il n'y a néanmoins pas de différences très importantes selon les paramètres choisis, le principal avantage en terme de rugosité est probablement la limitation du nombre de nanofils dressés. Ce phénomène est toutefois difficilement estimable. Par ailleurs, même si ce n'est pas illustré ici, l'étape de compression en température n'a aucune influence sur la morphologie des sous-produits volumineux. C'est pourquoi dans le cas de la réalisation de dispositifs tels que les OLED, des étapes de transfert de film parfois associées à la réalisation de matériaux composites sont effectuées avant intégration du réseau de Ag NF [142, 144, 184–186].

D'autre part, l'adhésion des nanofils sur le substrat est nettement améliorée après ce post-traitement. En effet, après pelage du scotch, la résistance carrée initialement de $24 \pm 2 \Omega/\square$ passe à $102 \pm 48 \Omega/\square$. L'échantillon conserve en partie ses propriétés de conduction après pelage contrairement à l'échantillon non compressé où la conductivité

est totalement perdue avec le retrait du scotch. Même si l'adhésion des nanofils n'est pas parfaite, comme en atteste l'augmentation de la résistance carrée de l'électrode, elle est toutefois bien supérieure à celle du réseau de nanofils sans post-traitement.

3.2.2 Comblement des espaces inter-nanofils par dépôt de NP de ZnO

Le réseau de nanofils d'argent présente des espaces vides entre les objets, une autre solution pour l'amélioration de la rugosité résulte donc du remplissage de ces espaces par un matériau transparent. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui absorbe peu la lumière dans le visible et qui est très présent dans les dispositifs photovoltaïques. L'utilisation de nanoparticules (NP) de ZnO dispersées en solution est donc une alternative idéale puisque compatible avec la réalisation de dépôts par des méthodes d'impression en voie liquide. Contrairement au film de polymère qui est déposé par-dessus le réseau de Ag NF, les NP vont probablement remplir les espaces entre nanofils. Une solution commerciale de NP dispersées dans l'éthanol (40 % en poids - Sigma Aldrich) est diluée à 2 % en poids dans l'éthanol avant d'être déposée à la tournette sur un réseau de Ag NF (2000 tr/min - 30 s).

Le cliché MEB de la Figure 3.12 a) montre que les NF sont encore parfaitement visibles alors que les espaces inter-fils sont en grande partie comblés. Ce composite présente une rugosité inférieure à celle du réseau seul de Ag NF (22 nm et 36 nm respectivement), comme l'illustre le balayage 10 x 10 μm^2 représenté en 3D (Figure 3.12 b)).

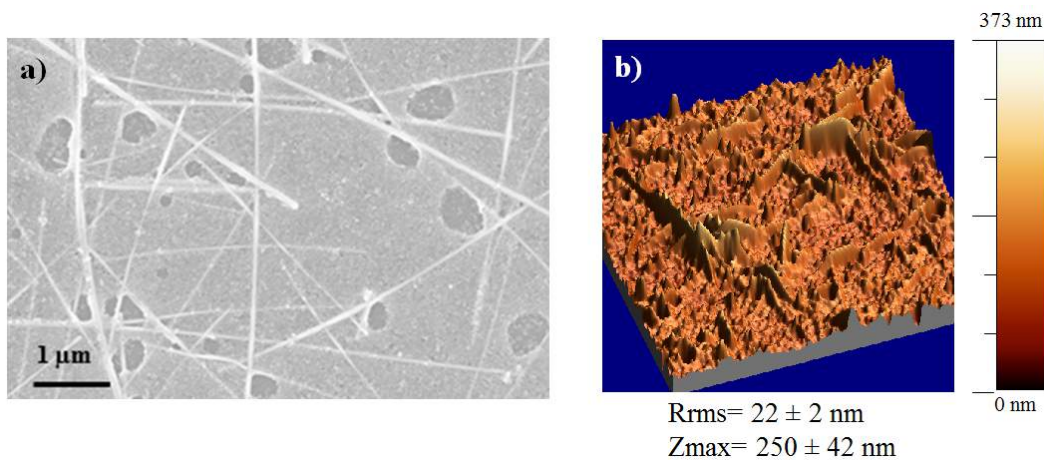


FIGURE 3.12 – a) Cliché MEB d'un réseau de Ag NF recouvert par des NP de ZnO (2 % en poids dans l'éthanol); b) image en hauteur AFM correspondante 10 x 10 μm^2 en 3D de Ag NF sur PEN.

La modification de rugosité pourrait être plus marquée si une quantité plus importante de NP de ZnO est déposée (typiquement $R_{\text{rms}} = 6 \text{ nm}$ avec un dépôt d'une solution de NP de ZnO à 6 % en poids dans l'éthanol et déposée à 500 rpm). Ce paramètre est ajustable selon les besoins via la concentration de la solution et la vitesse de rotation. Notons que ces conditions de dépôt entraînent une faible diminution de la transmittance à 550 nm de l'électrode (de l'ordre de 2 %), et ce sans changement de conductivité. Typiquement, une électrode présentant initialement une résistance carrée de $38 \pm 5 \Omega/\square$ à $T(550) = 88 \%$, conserve ses propriétés de conduction ($41 \pm 6 \Omega/\square$) mais est légèrement moins transparente ($T(550) = 86 \%$).

Les propriétés d'adhésion du film de Ag NF sur le PEN sont elles aussi modifiées après dépôt de NP de ZnO, comme imagées par les photographies de la Figure 3.13.

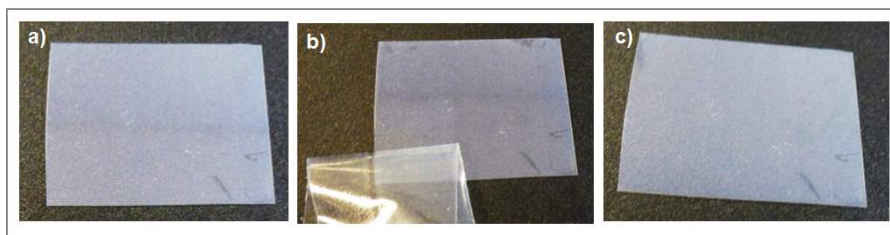


FIGURE 3.13 – Test de pelage sur un composite NP ZnO - Ag NF, photographies a) avant ; b) pendant et c) après le retrait du scotch.

Après pelage du scotch, aucune différence visuelle n'est observée et la conductivité de l'électrode est identique.

L'utilisation de nanoparticules de ZnO semble donc être une piste intéressante pour modifier la rugosité du réseau de Ag NF tout en améliorant ses propriétés d'adhésion. Notons par ailleurs qu'après plusieurs mois de stockage, la conductivité du dépôt de Ag NF n'est pas modifiée au contact du ZnO. Cette voie ne modifie cependant pas la résistance carrée des électrodes comme la compression mais ne dégrade quasiment pas les propriétés optiques de ces dernières.

Dans la littérature, la diminution de la rugosité a aussi été rapportée avec d'autres oxydes métalliques déposés par pulvérisation cathodique (de type AZO, SnOx, ZnO, IZO) [36,124,126] ou à la tournette (nanoparticules en solution). Il a par exemple été montré que le dépôt d'une couche suffisamment épaisse de NP d'ITO permet de diminuer fortement la rugosité ($R_{rms} = 12,7$ nm), d'améliorer la tenue mécanique des objets mais aussi d'augmenter les propriétés de conduction électrique du réseau [89]. Afin d'éviter d'utiliser un matériau contenant de l'indium, le dépôt d'une solution de nanoparticules d'oxyde zinc dopé aluminium (AZO) conductrices pourrait être une bonne alternative.

3.2.3 Recouvrement du réseau de nanofils par dépôt d'une couche de polymère

Nous l'avons vu dans le paragraphe 3.1.3, un dépôt de polymère électriquement actif ou non permet de diminuer la résistivité du réseau de Ag NF en consolidant les contacts physiques entre deux objets. Comme pour les NP de ZnO, le dépôt de polymère est en bon accord avec une future intégration des nanofils dans des dispositifs optoélectroniques puisque que ces derniers comportent souvent des couches de matériaux organiques. Ainsi, la rugosité et les propriétés d'adhésion des échantillons réalisés pour l'étude de conductivité ont été analysées (cf. Table 3.2).

Comme l'illustrent les clichés MEB et les images de hauteur en 3D de la Figure 3.14, un dépôt d'une fine couche de polystyrène (PS) (en a)) ou de PEDOT:PSS (en b)) recouvre parfaitement le réseau de Ag NF, entraînant une diminution de sa rugosité ($R_{rms} = 6$ nm et 21 nm respectivement).

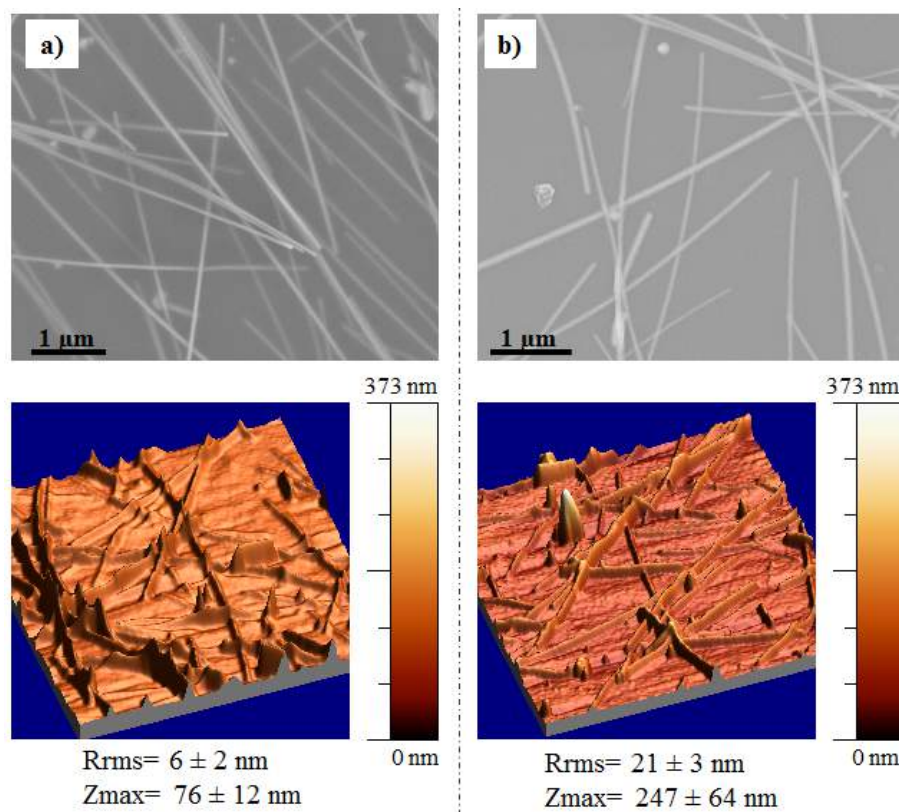


FIGURE 3.14 – Clichés MEB et images en hauteur $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ en 3D d'un réseau de Ag NF recouvert par a) une couche de PS ; b) une couche de PEDOT:PSS.

La différence observée entre les deux polymères provient très certainement des conditions de dépôt et des concentrations de solution non identiques. En effet, comme le PEDOT:PSS présente une teinte bleue, une très fine couche (~ 50 nm) est déposée (dilution à 50 % dans l'IPA ; dépôt à 5000 tr/min). La couche plus épaisse de PS (~ 100 nm) peut donc expliquer la diminution de rugosité plus importante (solution de PS à 1 % en poids dans le chloroforme ; dépôt à 1500 tr/min).

Il est tout de même important de rappeler que malgré le caractère isolant du PS, la conductivité du réseau n'est pas dégradée, mais au contraire légèrement améliorée. Comme nous l'avons vu précédemment, l'amélioration est due au renforcement des contacts entre objets induit par plaquage. La mesure 4P est possible car les pointes de l'appareil utilisé pour mesurer la résistance carrée doivent probablement traverser la couche de polymère. La mesure par reprise de contact grâce à un dépôt de laque d'argent au-dessus du sandwich Ag NF - PS montre aussi que les propriétés de conduction sont conservées. Dans ces conditions de dépôt, la diminution de transparence liée à la présence de la couche de polymère, que ce soit de PS ou de PEDOT:PSS n'excède pas 2 %.

L'adhésion des nanofils sur le substrat est aussi grandement améliorée après dépôt d'une couche de polymère. Les photographies ne sont pas montrées ici puisqu'elles sont semblables à celles présentées après le dépôt de NP de ZnO (Figure 3.13). Après pelage du scotch, l'aspect visuel identique du composite est confirmé par la conservation de ses propriétés de conduction électrique. Ce résultat était attendu après avoir observé le réseau de nanofils auto-supporté suite au dépôt de PEDOT:PSS (Figure 3.7 b)).

Le recours à l'ajout d'une couche de PEDOT:PSS a souvent été rapporté que ce soit pour la diminution de la rugosité ou l'amélioration des propriétés d'adhésion [32, 97, 101, 105, 112, 113, 123]. Selon l'épaisseur de polymère déposée, la rugosité de la couche est plus ou moins amoindrie, un compromis est cependant à trouver comme la transmittance est elle aussi affectée par la présence du polymère de teinte bleue. Il a par exemple été montré que le dépôt à 1000 tr/min de PEDOT:PSS (Merk) non dilué recouvre entièrement les nanofils et conduit à une rugosité RMS de 4 nm [105]. Nous n'avons pas effectué dans ce travail de thèse d'étude détaillée à ce sujet, mais simplement proposé des voies d'amélioration qu'il sera nécessaire d'optimiser en fonction du dispositif d'intégration visé.

Concernant l'utilisation du polystyrène, comme il n'est pas conducteur électrique, sa présence dans des dispositifs optoélectroniques ne présente pas d'intérêt particulier. L'absence totale d'études à ce sujet confirme d'ailleurs ce point. Toutefois, ce matériau est inerte chimiquement, il pourrait donc servir à encapsuler le réseau de nanofils et ainsi éviter sa dégradation. En ancrant les nanostructures sur le substrat, le polymère permet aussi de minimiser le risque de contact entre l'opérateur et les nanomatériaux. L'épaisseur déposée ne semble pas avoir d'influence notable sur les propriétés d'adhésion du réseau, une couche de 20 nm de Téflon suffit par exemple à conserver la conductivité du réseau après un test de pelage [93]. Si l'objectif est la sûreté de l'utilisateur, il faudra néanmoins probablement recouvrir plus largement les nanostructures.

Pour conclure sur cette seconde partie, trois voies ont été envisagées pour diminuer la rugosité du réseau de Ag NF : la compression mécanique, le dépôt de nanoparticules de ZnO et celui de polymères filmogènes. Il ne semble pas qu'une voie se démarque plus que les autres, la modification de rugosité induite étant dans tous les cas du même ordre de grandeur. Chacune de ces options présente toutefois des avantages et des inconvénients qui feront d'elle des solutions plus ou moins adaptées selon le dispositif d'intégration visé. Par exemple, le PEDOT:PSS, actuellement présent dans certains dispositifs optoélectroniques, en plus de diminuer la rugosité du réseau de Ag NF, améliore aussi ses propriétés de conduction électrique. Il peut toutefois être à l'origine d'un vieillissement prématuré du réseau de Ag NF (§ 3.4.1.3). Le dépôt d'un polymère inerte chimiquement (PS) peut quant à lui être intéressant afin de réaliser une couche de protection. Les nanoparticules de ZnO, elles aussi inertes, présentent un faible travail de sortie ce qui, comme nous le verrons dans la suite du manuscrit, permet la modulation du sortie de l'électrode à Ag NF. Enfin, si la réalisation d'un matériau hybride n'est pas souhaitée, alors la compression du réseau de Ag NF est une bonne option, elle s'avère par ailleurs compatible avec les procédés à bas coûts et le dépôt au déroulé.

3.3 Modulation du travail de sortie

Ces électrodes flexibles à nanofils d'argent ont notamment vocation à être intégrées dans des dispositifs optoélectroniques. Le travail de sortie, défini comme « l'énergie minimale requise pour extraire un électron d'un cristal », est donc un paramètre important. La maîtrise de sa modulation au niveau de l'électrode à Ag NF serait un avantage certain.

En effet, si l'on prend en exemple le diagramme simplifié de structure de bandes d'énergie d'une cellule solaire (empilement standard avec électrodes classiques ITO, Al), l'utilisation de couches tampons (ex. PEDOT:PSS, ZnO) facilitant l'extraction et la collecte des charges photogénérées dans la couche active (P3HT:PCBM) est nécessaire (Figure 3.15) [206]. Sur la figure, le travail de sortie de couches tampons est matérialisé par

les lignes vertes.

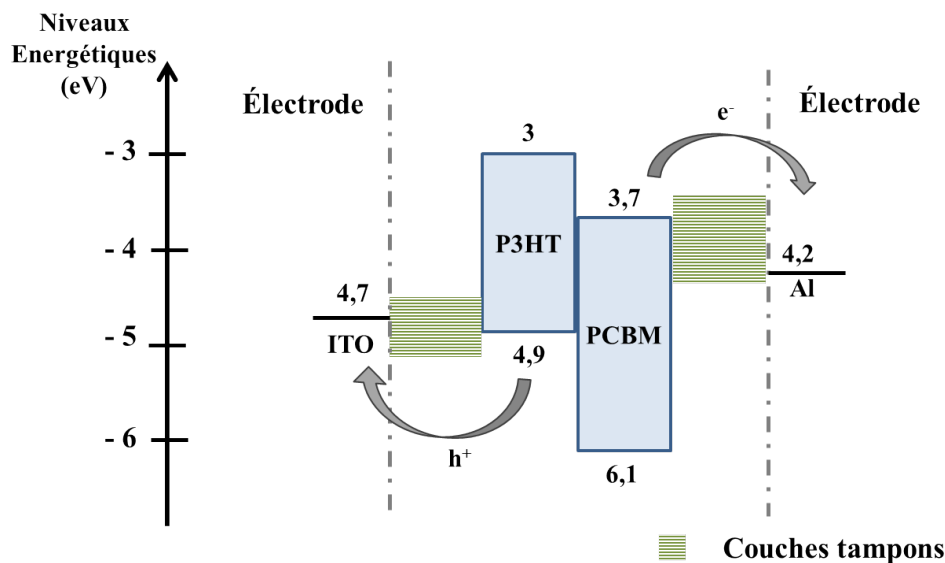


FIGURE 3.15 – Diagramme simplifié de structure de bandes d'une cellule solaire organique standard.

Le même raisonnement s'applique dans le cas des structures dites inverses en adaptant le travail de sortie des électrodes aux couches actives. L'objectif de cette partie est de rendre compatibles les Ag NF avec ce type d'intégration. La modulation du travail de sortie est requise sur une plage d'énergie la plus grande possible, ceci afin d'optimiser le rendement des dispositifs et de prétendre à une intégration à la fois en tant qu'anode ou cathode.

De façon très simplifiée, le travail de sortie résulte de deux composantes : une composante volumique et une composante surfacique. La première est caractéristique de la nature chimique du matériau alors que la seconde est due à l'existence d'un dipôle surfacique. Des espèces électronégatives ou électropositives adsorbées en surface peuvent aussi augmenter ou diminuer la part surfacique du travail de sortie. Plus de détails sont disponibles dans les thèses d'Olivier Tosoni et Khaled Kaja [207, 208]. Ainsi, pour moduler cette grandeur, différentes approches peuvent être envisagées, telles que la réalisation de matériaux composites, le greffage de molécules polaires ou encore le traitement physico-chimique de la surface (traitement plasma).

Nous avons donc choisi de déposer sur le réseau de Ag NF certaines couches intermédiaires couramment utilisées en optoélectronique, telles que les nanoparticules de ZnO ou le PEDOT:PSS, mais aussi de proposer d'autres alternatives. Nous nous sommes concentrés sur la réalisation de matériaux hybrides. Cette voie simple à mettre en œuvre présente en outre d'autres avantages comme discuté précédemment (amélioration de la conductivité électrique, de la rugosité ou des propriétés d'adhésion du réseau de nanofils).

Le travail de sortie des échantillons est déterminé par mesure KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy), une variante de l'AFM qui consiste à adapter le principe de la sonde de Kelvin à ce dernier. Cette technique permet de mesurer directement la différence de travaux de sortie entre une électrode connue et l'échantillon étudié. Le détail de la technique et du principe de mesure figure en Annexe E.2. Les mesures KPFM ont été réalisées à

la plateforme de Nanocaractérisation du LETI - Minatec du CEA Grenoble, par Émeline Berthod en collaboration avec D. Mariolle et N. Chevalier.

⌘ Influence de la densité du réseau de nanofils

Le réseau de nanofils peut être considéré comme un composite air - Ag NF, la contribution du substrat pourrait donc être plus ou moins importante selon la densité d'objets déposés. Nous avons choisi de travailler avec deux densités différentes :

- un réseau de Ag NF très dense ($T(550) = 65\%$), afin de s'approcher d'une couche d'argent continue en minimisant les espaces vides ;
- une densité de Ag NF telle qu'utilisée pour les intégrations ($T(550) = 88\%$).

Or, comme le dépôt est effectué sur un substrat isolant, il existe un risque de créer une accumulation des charges notamment pour les plus faibles densités de réseau. Les clichés MEB de la Figure 3.16 illustrent la densité des réseaux de nanofils sur les deux échantillons.

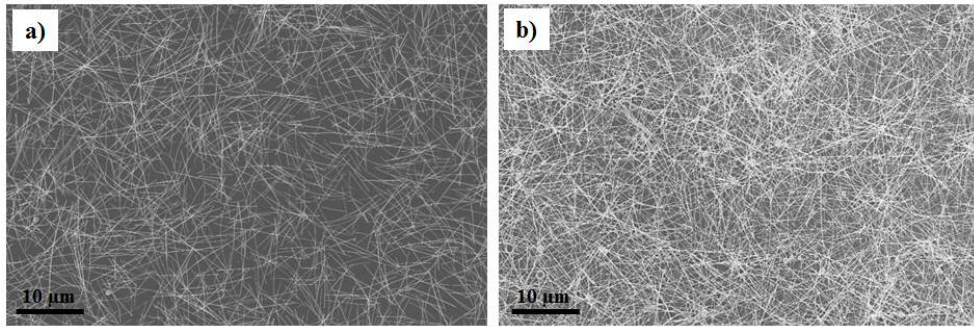


FIGURE 3.16 – Clichés MEB d'un réseau de nanofils d'Ag a) peu dense $T(550) = 88\%$; b) très dense $T(550) = 65\%$.

La caractérisation successive de ces deux électrodes a permis de constater que la densité du dépôt de Ag NF n'a pas d'influence sur la mesure du travail de sortie (W_f) puisqu'une valeur de 5,1 eV est mesurée pour $T(550) = 88\%$ et $T(550) = 65\%$. Ainsi, la valeur du travail de sortie moyen d'un réseau de Ag NF a été déterminée comme étant de $5,0 \pm 0,1$ eV, après mesure de 11 échantillons.

Il est important de garder à l'esprit que le KPFM ne permet pas de donner une valeur absolue du W_f mais uniquement une *différence* par rapport à une référence. L'objectif est donc ici de montrer que cette technique de mesure est reproductible et permet de mesurer des variations de W_f d'un échantillon à l'autre de façon précise (travail en relatif). Pour comparaison, les W_f de l'argent massif et l'ITO ont typiquement été mesurés comme étant respectivement de $4,9 \pm 0,1$ eV et $4,8 \pm 0,0$ eV.

Ces valeurs s'avèrent différentes de celles rapportées dans la littérature. En effet, toutes les valeurs de W_f mesurées sur les réseaux de Ag NF se situent entre 4,0 et 4,5 eV [123,150–152], ce qui est assez éloigné de la valeur de 5,0 eV présentée ici. À la différence de nous, ces résultats ont été obtenus par spectrométrie photoélectronique UV (UPS), technique très couramment utilisée pour déterminer le travail de sortie absolu d'un matériau.

Le KPFM et l'UPS sont donc deux techniques très différentes, comme l'a montré l'équipe de Kippelen [209], il est normal de ne pas obtenir les mêmes valeurs dans les

deux cas, les travaux de sortie étant généralement supérieurs avec le KPFM. Enfin, les mesures sont ici effectuées sous balayage d'azote et non sous vide comme dans de nombreux cas, ceci peut aussi avoir une influence notable sur le travail de sortie ; l'humidité adsorbée à la surface de l'échantillon pouvant modifier les mesures. Par ailleurs, le KPFM, à la différence de l'UPS, est une mesure très locale (10 nm^2 contre $0,21 \text{ mm}^2$ respectivement). Nous avons donc effectué pour chaque échantillon une mesure sur trois zones bien distinctes.

Ainsi, selon la structure du dispositif d'intégration et le rôle de cathode ou d'anode du réseau de Ag NF, il peut s'avérer nécessaire d'adapter le travail de sortie de ce dernier dans le but d'optimiser l'alignement des niveaux électroniques. Nous nous intéresserons donc ici à la variation de W_f induite par le dépôt de nanoparticules d'oxydes ou d'une couche de polymère. L'environnement de mesure est identique pour tous les échantillons.

3.3.1 Nanoparticules d'oxydes

Il a été vu dans la section précédente que le dépôt de nanoparticules d'oxyde de zinc sur le réseau de nanofils offre l'avantage de diminuer sa rugosité et d'améliorer l'adhésion des objets sur le substrat. Les oxydes métalliques présentent des travaux de sortie variables, la réalisation de composites avec les Ag NF semble donc être une solution intéressante pour moduler à façon le W_f de l'électrode tout en gardant une processabilité en solution. Dans cet objectif, différents types de NP d'oxydes ont été déposés sur le réseau de nanofils. Nous nous attacherons également dans le cas du ZnO à étudier l'influence de la quantité de NP.

✧ NP d'oxydes de natures chimiques différentes

La caractérisation KPFM donnant accès à une mesure de W_f relative, tous les dépôts de NP ont été effectués sur le même réseau de Ag NF traité A (solution sprayée sur un substrat PEN de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, découpé ensuite en échantillons de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$), considéré comme la référence. L'électrode présente initialement une transmittance à 550 nm de 86 % et une résistance carrée de $22 \pm 3 \Omega/\square$. Nous avons choisi de tester l'influence sur le travail de sortie de nos électrodes à Ag NF d'un dépôt de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO), d'oxyde de tungstène (WO_3), de dioxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de néodyme (Nd_2O_3).

Tous ces oxydes sont commercialement disponibles en solution (AZO, ZnO) ou en voie sèche (WO_3 , TiO_2 et Nd_2O_3). Les granulométries choisies sont toutes similaires (diamètres $< 100 \text{ nm}$). Afin de pouvoir comparer l'effet des NP selon leurs natures, les mêmes concentrations en solution (2 % en poids dans l'éthanol) et conditions de dépôt à la tournette (2000 tr/min - 30 s) ont été utilisées.

Le graphique de la Figure 3.17 représente sur une échelle la variation de W_f induite en fonction des NP déposées sur les Ag NF. Le travail de sortie des nanofils d'argent étant la référence, il constitue donc le point 0 de l'échelle. Afin d'illustrer l'état de dispersion des nanoparticules sur le réseau de nanofils, les clichés MEB des échantillons mesurés par KPFM ont été ajoutés.

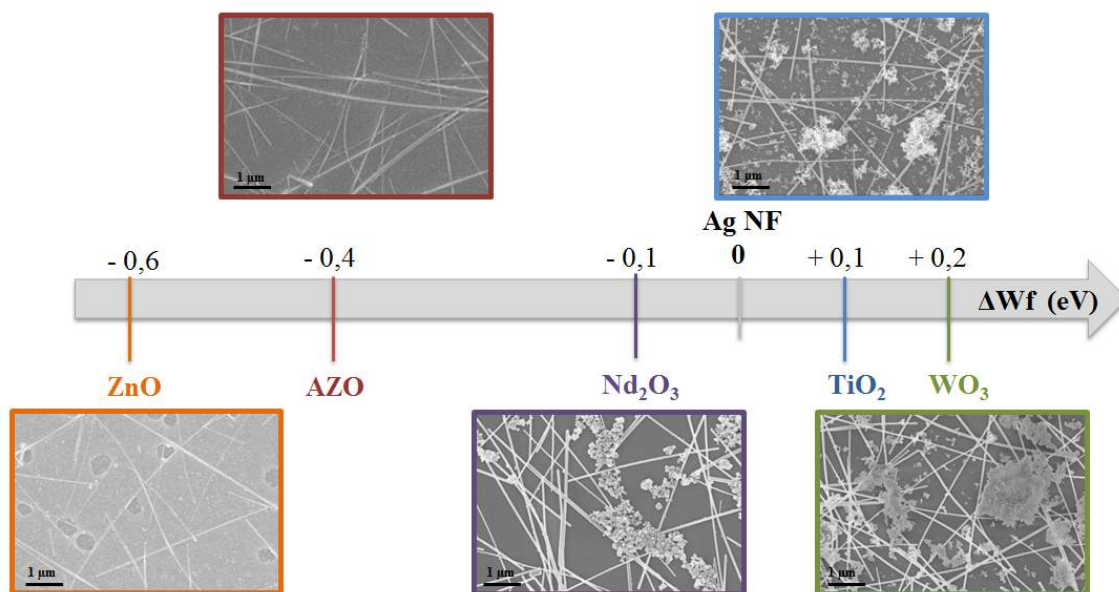


FIGURE 3.17 – Échelle représentant la variation du travail de sortie de l'électrode à Ag NF après dépôt de NP de WO_3 (en vert), TiO_2 (en bleu), Nd_2O_3 (en violet), AZO (en rouge) et ZnO (en orange) et clichés MEB correspondants.

Les NP de WO_3 , TiO_2 et Nd_2O_3 sont achetées sous forme de poudres nanométriques. Leur dispersion dans l'éthanol s'est avérée difficile même après passage pendant plus d'une heure aux bains à ultrasons. Le dépôt obtenu sur le réseau de Ag NF n'est pas continu comme en attestent les clichés MEB (en vert, bleu et violet respectivement sur la Figure 3.17). L'ajout d'agents surfactants semble donc indispensable. Toutefois, même dans ces conditions, ces premiers essais sont encourageants puisqu'une modulation du travail de sortie de l'électrode est observée (augmentation de 0,1 eV et 0,2 eV dans le cas de TiO_2 et WO_3 respectivement et diminution de 0,1 dans le cas de Nd_2O_3). Cela laisse supposer que la modulation mesurée est minimisée compte tenu de l'état de dispersion moyen de ces NP (couches non continues). Nous verrons dans le paragraphe suivant l'importance de l'épaisseur déposée dans le cas du ZnO. Ces tendances sont en accord avec le travail de sortie élevé de WO_3 , et TiO_2 [210]. Les nanoparticules de TiO_2 ont d'ailleurs déjà été intégrées avec succès sur une couche d'ITO en tant que matériau favorisant le transport des trous (HTL) dans des cellules solaires organiques et démontrent de plus une très grande stabilité [211].

Les NP d'AZO et de ZnO sont quant à elles achetées déjà dispersées en solution, assurant ainsi une faible agglomération des nanoparticules et la réalisation d'un dépôt homogène comme illustré par les clichés MEB, respectivement en rouge et orange (Figure 3.17). Contrairement aux NP de WO_3 et TiO_2 , le dépôt de NP d'AZO ou de ZnO engendre une diminution très importante du travail de sortie du réseau de Ag NF (de 0,4 eV et 0,6 eV respectivement). Compte tenu du travail de sortie relativement élevé des Ag NF, une telle modulation est un avantage déterminant pour leur future intégration dans des dispositifs de types cellules solaires ou diodes électroluminescentes flexibles en tant que matériau favorisant le transport des électrons (ETL).

D'autres oxydes métalliques pourraient être envisagés. En effet, outre WO_3 , les oxydes de métaux de transitions MoO_3 [212] et V_2O_5 [213] sont connus pour avoir des travaux de sorties élevés (jusqu'à 6 eV). Ces matériaux présentent de plus l'avantage d'être disponibles

en solution ce qui permet le dépôt en voie humide.

Ces premiers essais ont permis avec l'utilisation de dépôt en solution de NP de natures chimiques différentes de venir moduler le Wf de - 0,6 à + 0,2 eV, permettant un fonctionnement en tant qu'ETL ou HTL avec le même matériau conducteur transparent et flexible. Au laboratoire, les Ag NF sont principalement intégrés sur l'électrode basse de nos cellules solaires organiques (OPV) en structure inverse (§ 4.3.1). Nous cherchons donc en premier lieu à diminuer la valeur du travail de sortie de nos réseaux. Ainsi, le dépôt d'AZO ou de ZnO, au regard de la modulation induite et de la qualité des couches réalisées, apparaît comme une solution particulièrement prometteuse. Sachant que le ZnO est largement utilisé dans les cellules OPV en tant qu'HTL, nous avons choisi d'étudier plus en détail l'influence de la quantité de NP déposée sur la mesure du travail de sortie.

□ Influence de la quantité de NP de ZnO selon la densité de réseaux de Ag NF

Les nanoparticules viennent dans un premier temps combler les espaces vides présents entre les nanofils ; si l'épaisseur du dépôt de NP est augmentée, elles peuvent même ensuite recouvrir entièrement le réseau de Ag NF. Ainsi, nous allons étudier dans ce qui suit l'influence sur la mesure de Wf de la quantité de NP déposée dans le réseau de Ag NF, dont la densité peut également varier. En modifiant la concentration de la solution et/ou la vitesse de rotation de la tournette, il est facilement possible de faire varier l'épaisseur du dépôt de NP de ZnO.

La Figure 3.18 montre dans un premier temps qu'une modulation du travail de sortie quasi similaire (respectivement - 0,8 eV et - 0,6 eV) est obtenue par un dépôt mince de ZnO sur un réseau peu dense de Ag NF ($T(550) = 88\%$ - cliché orange) et par un dépôt épais de ZnO sur un réseau dense de Ag NF ($T(550) = 65\%$ - cliché bleu).

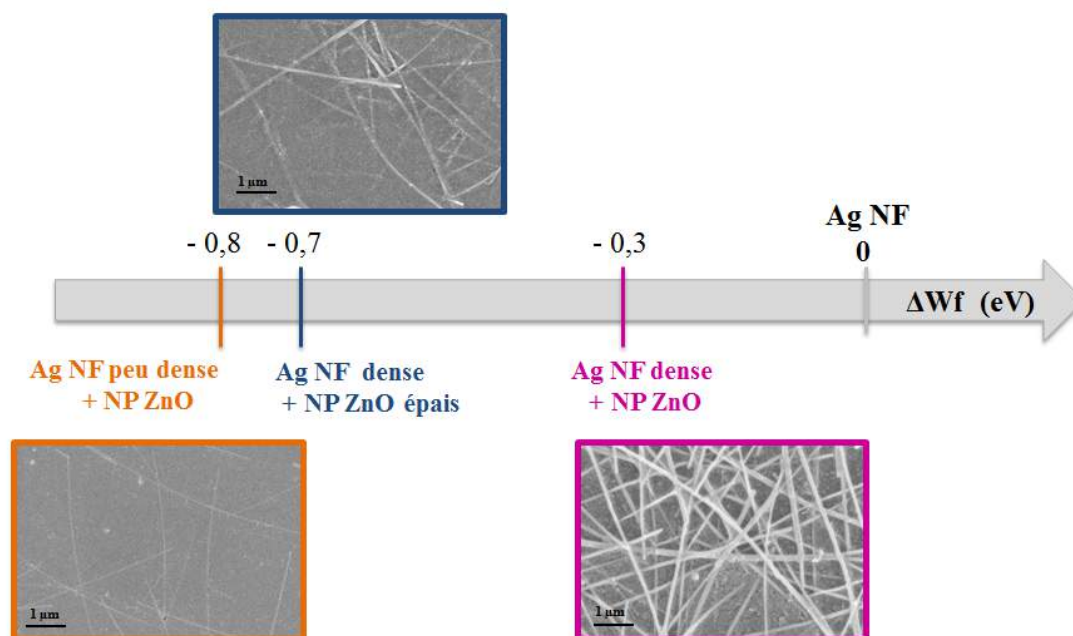


FIGURE 3.18 – Échelle représentant la variation du travail de sortie de réseaux de Ag NF de densités différentes après dépôt de NP de ZnO et clichés MEB correspondants. Ag NF peu dense $T(550) = 88\%$; Ag NF dense : $T(550) = 65\%$; NP ZnO = 2 % en poids dans l'éthanol, déposées à 2000 tr/min ; NP ZnO épais = 6 % en poids dans l'éthanol, déposées à 500 tr/min.

De la même façon, à densité de réseau de Ag NF identique, un dépôt épais de NP de ZnO entraîne une diminution du travail de sortie plus importante : - 0,7 eV pour un dépôt très couvrant (cliché MEB en bleu - Figure 3.18) contre - 0,3 eV lorsque les NP remplissent seulement les espaces inter-nanofils et que les nanofils émergent (cliché MEB rose). Il est important de remarquer que les nanoparticules de ZnO sont semi-conductrices et de couleur légèrement blanche, un compromis entre modulation du travail de sortie et diminution de transparence/conductivité de l'électrode est à trouver.

Ces résultats tendent à montrer qu'une modulation du Wf est également possible à matériaux identiques (Ag NF et NP de ZnO) par variation de la composition des couches sur des gammes d'énergie intéressantes (jusqu'à - 0,8 eV du Wf initial). Pour les variations de Wf les plus importantes, les valeurs tendent vers celles du ZnO seul ($\sim 4,3$ eV par KPFM [209]). Il s'agit donc, en fonction du travail de sortie souhaité, de jouer sur le niveau de remplissage par les NP de ZnO du maillage de l'électrode à Ag NF.

En changeant la nature chimique ou la quantité de NP dans le réseau de Ag NF, c'est la composante volumique du travail de sortie du matériau résultant qui est modifiée. En effet, le matériau hybride réalisé présente des caractéristiques qui lui sont propres. De cette manière, la modulation est rendue possible sur près de 1 eV.

3.3.2 Dépôt de polymères filmogènes

Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur très souvent utilisé dans les dispositifs optoélectroniques afin de faciliter le transport électronique des charges positives. Son travail de sortie élevé ($\sim 5,0 - 5,2$ eV par UPS [206,209]) permet d'adapter celui de l'électrode collectrice à celui de la couche active. En partant de ce constat, nous avons cherché à voir si d'autres polymères peuvent aussi moduler le travail de sortie des électrodes à base de Ag NF. L'objectif serait d'avoir à notre disposition un large panel d'options pour venir au mieux s'adapter aux besoins de chaque dispositif d'intégration pour chaque niveau d'électrode (anode ou cathode) de l'empilement.

Nous avons volontairement choisi pour cette étude des polymères de structures macromoléculaires très différentes comme le présente la Figure 3.19. Il est important de préciser que les mesures ont été réalisées sur des électrodes à densité de Ag NF identiques. De façon pratique, les conditions de dépôt et de concentration de tous les polymères présents sur l'échelle (sauf le PEDOT:PSS) sont identiques à celles utilisées pour le polystyrène lors des essais de planarisation (§ 3.2.3) ; à savoir une épaisseur de l'ordre de 100 nm. Seul le PEDOT:PSS est plus fin (~ 50 nm) pour limiter la perte de transparence liée à sa teinte bleue. Les clichés MEB associés ne sont pas présentés car ils mettent tous en évidence un recouvrement complet des Ag NF (caractère filmogène). Notons par ailleurs que la transmittance des électrodes n'est que très peu affectée (de l'ordre de - 2 %) par le dépôt d'une couche de polymère, la conductivité électrique s'avère elle aussi stable, et ce durant plusieurs mois.

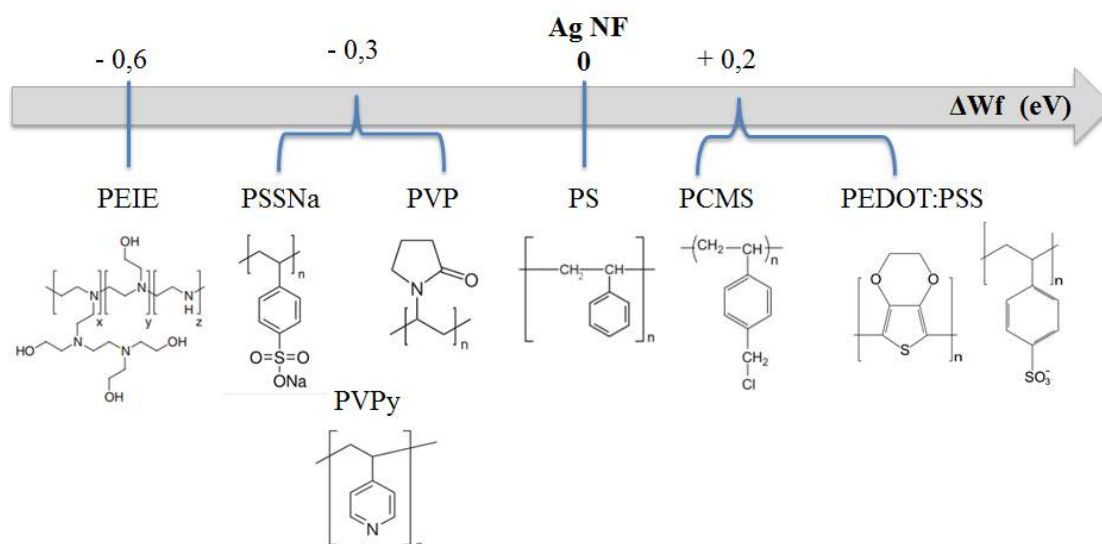


FIGURE 3.19 – Échelle représentant la variation du travail de sortie d'électrodes à Ag NF après dépôt d'une fine couche de polymères de natures chimiques différentes (à densité de réseau de Ag NF équivalente T(550) = 88 %). PEDOT:PSS : 5000 tr/min - 50 sec. Autres polymères : 1500 tr/min - 30 secondes.

Ainsi comme le montre l'échelle de variation de travail de sortie de la Figure 3.19, certains polymères tels que le PCMS (poly(chlorométhylstyrène)) et le PEDOT:PSS permettent une augmentation de 0,2 eV du travail de sortie de l'électrode à Ag NF. À l'inverse, le PVP, agent encapsulant lors de la synthèse des Ag NF, entraîne lui une diminution de 0,3 eV, tout comme le PSSNa (polystyrène sulfonate de sodium) et le PVPy (poly(4-vinylpyridine)). La plus forte diminution a été observée avec un polymère aminé, le PEIE (polyéthylèneimine éthoxylé), avec - 0,6 eV de variation.

L'équipe de Kippelen a montré que le dépôt d'une très faible quantité de PEIE peut entraîner une modulation de Wf de l'ITO très importante [209]. Avec une diminution de 0,6 eV du travail de sortie du réseau de Ag NF, nos résultats expérimentaux corroborent en effet cette observation. De plus, le seul autre polymère au travail de sortie connu est le PEDOT:PSS, qui présente bien un Wf relativement haut (5,0 - 5,2 eV) ; ce qui est cohérent avec l'augmentation du travail de sortie de nos électrodes avec PEDOT:PSS.

L'équipe de Kippelen a ainsi rapporté que la physisorption de polymères contenant des groupement amines aliphatiques (tels que le PEIE) permet la diminution du Wf de divers matériaux grâce à la présence de moments dipolaires provenant à la fois de la molécule et de l'interface substrat - polymère [209]. Le même raisonnement pourrait s'appliquer à nos essais, mais cependant, il est délicat de connaître la contribution globale du moment dipolaire d'un polymère composé de nombreuses chaînes aux orientations aléatoires. La quantification et le sens du moment dipolaire d'une couche organisée (SAM - Self Assembled Monolayer) contenant des atomes d'électronégativité plus ou moins grande ont été réalisés pour des couches très organisées sur substrat plan, où toutes les molécules présentent un dipôle dans le même axe [214]. Or, dans notre cas le dépôt n'est pas effectué sur une surface parfaitement plane mais sur un réseau de nanostructures cylindriques. Déterminer le moment dipolaire résultant est donc très complexe. La prévision du sens de modulation en fonction de la nature du polymère reste donc délicate sans modélisation plus poussée (très complexe et inexistante à notre connaissance à l'heure actuelle). L'objectif de nos travaux est donc de montrer que de nombreuses options peuvent être

envisagées pour moduler le travail de sortie du réseau de Ag NF.

Les nanoparticules d'oxydes et le dépôt de polymères filmogènes semblent donc être deux voies envisageables pour adapter le travail de sortie du réseau de Ag NF. Nous confirmons ici que l'utilisation de NP de ZnO ou de PEDOT:PSS, largement présents dans les dispositifs, est aussi compatible avec celle des Ag NF. Dans la littérature, il a aussi été rapporté que le dépôt de PEDOT:PSS augmente le travail de sortie des électrodes à Ag NF [150, 151].

L'utilisation de polymères filmogènes permet une couverture complète de l'extrême surface du réseau de Ag NF. La nature des dipôles de la chaîne de polymère permet une modulation de la composante surfacique du travail de sortie. Un dépôt de PEIE beaucoup plus fin (réseau non recouvert - 0,4 % en poids dans l'éthanol contre 2 % précédemment) permet une diminution du travail de sortie identique à celle induite par une couche couvrante (- 0,6 eV dans les deux cas). Cette observation confirme que contrairement aux dépôts de nanoparticules d'oxydes, l'épaisseur de la couche de polymère ne semble pas avoir d'influence notable sur le travail de sortie mesuré. Elle doit tout de même rester très fine pour ne pas créer de résistance série défavorable lors de l'intégration dans des dispositifs fonctionnels. De la même façon le dépôt de polymères filmogènes (PCMS, PSSNa et PVPy) sur deux réseaux de Ag NF de densités différentes, entraîne une modulation du travail de sortie strictement identique dans les deux cas. La densité de réseau n'a donc pas d'influence notable, ce qui soutient aussi l'hypothèse de la modulation de la composante de surface du travail de sortie des électrodes à Ag NF lors du dépôt de polymère, contrairement aux NP de ZnO qui impactent la composante volumique.

Il est important de garder en tête que de nombreux facteurs peuvent aussi faire varier le travail de sortie mesuré d'un matériau. Par exemple, la présence d'eau peut avoir une influence notable [209]. Il a aussi été montré que l'oxydation d'un film mince d'argent conduit à l'élévation de son travail de sortie de 4,3 eV à 5 eV [215]. Ce type de variation peut avoir des conséquences très importantes sur l'alignement des bandes du diagramme d'énergie du dispositif (Figure 3.15).

Ainsi les solutions proposées dans ces travaux permettent une modulation non négligeable du travail de sortie, que ce soit une diminution ou une augmentation sur près de 1 eV par rapport aux valeurs initiales. Les matériaux composites créés tiennent donc lieu à la fois d'électrode et de couche tampon et peuvent ainsi s'adapter au mieux aux niveaux énergétiques de la couche active.

Après avoir modulé le travail de sortie, amélioré la rugosité des électrodes à Ag NF, la stabilité de ces dernières reste un point important à étudier. Le suivi détaillé des propriétés optiques et électriques des électrodes à travers la stabilité du réseau de nanofils d'argent sous diverses contraintes est présenté dans le paragraphe suivant. L'objectif est de déterminer si lors de l'intégration de ces nanomatériaux dans des dispositifs fonctionnels, certains facteurs peuvent être présentés comme critiques. Des études de vieillissement sous différentes contraintes ont donc été effectuées dans le but d'accélérer les processus de dégradation éventuels.

3.4 Stabilité des électrodes sous contraintes

Le développement récent des électrodes à nanofils métalliques n'a pas permis aux recherches actuelles de présenter d'études de vieillissement poussées. Or, il a été démontré

dans ce manuscrit que les réseaux de Ag NF que nous réalisons présentent d'excellentes propriétés optoélectroniques. Le suivi de l'évolution de ces performances au cours du temps a révélé que les électrodes sont très stables lorsqu'elles sont stockées à l'air et à l'abri de la lumière. Ce premier résultat est très encourageant mais une étude plus approfondie des facteurs aggravants potentiels est indispensable.

Dans la littérature, peu de travaux se sont attachés à étudier le comportement du réseau de Ag NF lorsqu'il est soumis à diverses sollicitations [33–35, 122, 165, 173]. Ce sujet est très vaste et de nombreuses situations pourraient être testées. La finalité de notre étude n'est donc pas de présenter un compte rendu exhaustif de la stabilité des électrodes à Ag NF mais d'identifier les principales faiblesses de ces nanostructures.

Ainsi, nous avons choisi de réaliser ce travail selon deux axes : la stabilité du réseau de Ag NF selon l'environnement dans lequel il se situe et la stabilité lors d'une sollicitation électrique.

3.4.1 Contraintes environnementales

Il existe de nombreux travaux portant sur l'étude des mécanismes de corrosion des films continus d'argent sous différentes atmosphères [158, 159, 201, 216, 217]. Même si le comportement des objets de tailles nanométriques peut s'avérer différent de celui d'un film massif, la lecture de ces travaux datant très souvent de plusieurs dizaines d'années peut permettre d'orienter les essais futurs. En effet, il est communément rapporté que l'argent a tendance à rapidement se sulfurer en présence de certains gaz. La température et l'humidité relative de l'atmosphère jouent aussi très souvent un rôle clé dans les cinétiques de corrosion de l'argent.

Dans ce paragraphe 3.4, le critère de stabilité évalué est la conductivité électrique du réseau puisque la transparence est peu altérée (évolution mentionnée si besoin). Une observation morphologique des Ag NF sera systématiquement associée. Ainsi, dans un premier temps nous avons effectué le suivi des propriétés électriques de réseaux de Ag NF dans des conditions de température et d'humidité relative contrôlées.

3.4.1.1 Suivi du vieillissement accéléré en enceinte climatique

Le Laboratoire des Composants Organiques Imprimés du CEA-LITEN travaille sur la réalisation de diodes électroluminescentes organiques. L'un des tests standardisés de durabilité de leurs dispositifs est le passage en étuves climatiques à température et humidité relative contrôlées. Dans leur cas, une diminution de plus de 20 % des performances initiales des diodes est considérée comme critique.

Ainsi, comme les électrodes à nanofils métalliques sont de potentielles candidates à l'intégration dans de tels dispositifs, nous avons fait passer les mêmes tests à nos électrodes à Ag NF. Deux étuves ont été utilisées, l'humidité relative (HR) est identique (90 %) mais la température est différente (60 et 38 °C). Les tests seront nommés de la façon suivante : 60-90 et 38-90 (soit $T(^{\circ}\text{C}) - \text{HR}(\%)$). Nous avons choisi de travailler à haute humidité relative (90 %) dans le but de potentiellement accélérer les phénomènes de vieillissement. Plusieurs échantillons ont été placés dans chacune de ces deux enceintes climatiques afin d'observer la reproductibilité des phénomènes et l'influence de la densité de dépôt de nanofils. Des électrodes $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ont été réalisées à partir de deux électrodes $10 \times 10 \text{ cm}^2$ (solution de Ag NF traités A sprayée sur PEN) présentant initialement des résistances carrées de $29 \pm 3 \Omega/\square$ (à $T(550) = 84 \%$) et $38 \pm 9 \Omega/\square$ (à $T(550) = 87 \%$). Afin d'éviter la dégradation du réseau par une mesure trop fréquente de

résistance carrée, deux bandes de laque d'argent ont été déposées sur deux côtés opposés de certaines électrodes. Dans ce cas-là, la résistance (en Ω) est ainsi simplement mesurée avec un multimètre.

La Figure 3.20 rapporte les modifications de résistance carrée de ces deux réseaux de Ag NF (traités A) de densités différentes, après quatre mois de stockage, en fonction des conditions de l'enceinte climatique utilisée.

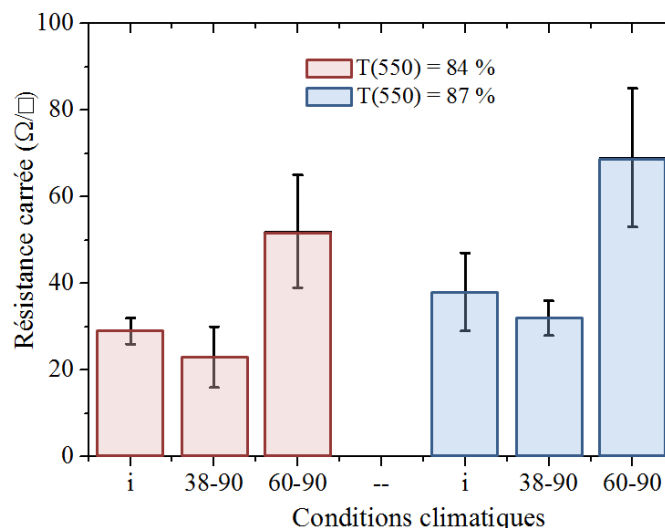


FIGURE 3.20 – Évolution de la résistance carrée d'électrodes à Ag NF (traités A) de densités de réseau différentes après 4 mois en enceinte climatique (i = initiale).

Après quatre mois de test, la modification des propriétés de conduction électrique du réseau de Ag NF dépend nettement des conditions climatiques. En effet, la résistance carrée initiale des électrodes diminue légèrement après 4 mois à 38 °C et 90 % HR alors qu'elle augmente de façon plus marquée lorsque la température est de 60 °C. Un comportement similaire est observé pour les deux densités de réseaux. Par exemple, dans le cas de l'électrode à $T(550) = 84\%$ la résistance carrée initialement de $29 \pm 3 \Omega/\square$ chute en moyenne à $23 \pm 7 \Omega/\square$ (- 20 %) dans l'enceinte 38-90 alors qu'elle augmente en moyenne à $52 \pm 13 \Omega/\square$ sous 60-90 (+ 80 %). La diminution (- 20 %) et l'augmentation (+ 80 %) relatives (respectivement pour les enceintes 38-90 et 60-90) de la résistance carrée sont en moyenne identiques dans le cas des échantillons à $T(550) = 87\%$. La densité de réseau de Ag NF n'est ici pas très différente ($T(550) = 84$ et 87%), il serait intéressant d'effectuer les mêmes essais avec des échantillons très transparents ($T(550) > 90\%$) et très denses ($T(550) < 75\%$) pour vérifier que ce paramètre n'a effectivement pas d'influence sur les mécanismes de vieillissement. Les mêmes ordres de grandeur ont été obtenus sur plusieurs échantillons ce qui montre que les cinétiques de vieillissement sont similaires d'un échantillon à l'autre. Toutefois, il est important de noter que l'écart type sur la mesure est beaucoup plus grand après 4 mois de vieillissement dans les conditions 60-90, ce qui souligne l'hétérogénéité du réseau au sein d'un même échantillon.

L'observation morphologique de ces électrodes permet de justifier la différence de comportement selon les conditions de vieillissement environnemental. En effet, sur le cliché MEB de la Figure 3.21 a), dans les conditions 60-90, les Ag NF présentent une légère

rugosité de surface, certaines jonctions sont soudées (flèches orange) et de nombreuses ruptures des nanofils et amorces de striction sont visibles (flèches rouges).

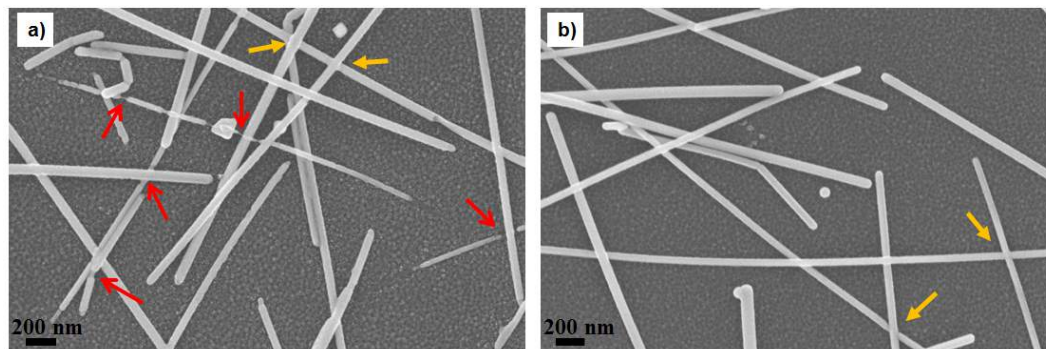


FIGURE 3.21 – Clichés MEB d'un réseau de Ag NF traités A sur PEN ($T(550) = 84\%$) après 4 mois à 90 % HR a) à 60 °C et b) à 38 °C.

Ceci permet d'expliquer la dégradation et l'hétérogénéité des propriétés de conduction électrique du réseau de Ag NF après 4 mois dans l'enceinte de vieillissement 60-90. La même tendance est observée pour tous les échantillons étudiés, quelle que soit la densité du réseau de Ag NF. À humidité relative constante, la diminution de la température à 38 °C n'engendre pas de dégradation des nanofils. Certaines jonctions entre deux objets sont tout de même soudées (flèches orange Figure 3.21 b)). Loin d'être un inconvénient, ce phénomène permet d'expliquer l'amélioration des propriétés de conduction du réseau de Ag NF (diminution de - 20 % après 4 mois).

L'humidité relative à température ambiante ne semble donc pas être un paramètre critique contrairement à la combinaison humidité relative élevée et haute température qui accélère les cinétiques de dégradation du réseau de Ag NF.

Nous avons aussi fait vieillir des échantillons avec de la laque d'argent (Ferro L-200) pour effectuer des mesures 2P. Les résultats sont hétérogènes, ce qui rend les conclusions difficiles. En effet, après quatre mois de stockage, les résistances des électrodes placées dans les conditions 38-90 sont certes effectivement inférieures aux valeurs initiales mais la diminution est en moyenne deux fois supérieure à celle obtenue en mesure de résistance carrée (- 40 % en 4P contre - 20 % en 2P). De la même façon, dans le cas de l'enceinte 60-90, certaines modifications de résistance 2P ne corroborent pas celles de résistance carrée sur un même échantillon (par exemple augmentation de 700 % de résistance contre seulement 80 % en résistance carrée).

Pour comprendre cela, la zone de contact entre la laque d'argent et le réseau de Ag NF a été observée au MEB (Figure 3.22). Il apparaît que quelles que soient les conditions de vieillissement dans lesquelles se trouvent les échantillons, la morphologie du réseau de Ag NF est modifiée au contact de la laque (frontière signalée par la ligne en pointillés sur les clichés a) et d)).

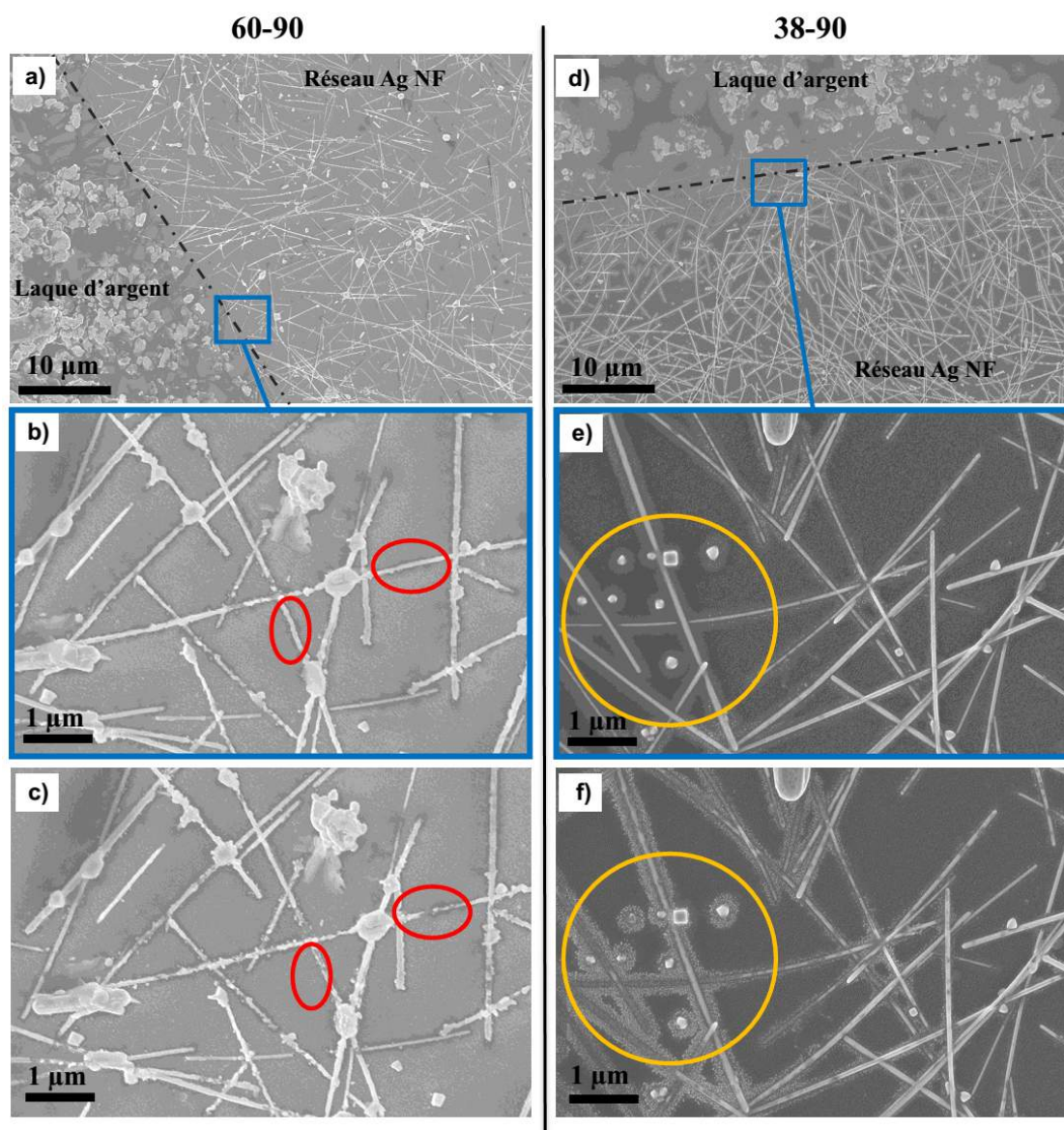


FIGURE 3.22 – Clichés MEB de réseaux de Ag NF sur PEN après 4 mois à a)-b)-c) 60-90 ; d)-e)-f) 38-90. a) et d) Matérialisation de la frontière entre la laque d'Ag et le réseau de Ag NF en pointillés. b) et e) Avant ; c) et f) après focalisation du faisceau d'électrons.

Lorsque la température est la plus élevée (images a) à c)), les nanofils sont toutefois nettement plus dégradés, leur surface est très rugueuse et les atomes d'argent ont par endroits migré pour se concentrer aux intersections entre deux objets. De plus, lors de l'observation au MEB, ces nanofils proches de la laque d'argent se dégradent de façon instantanée sous le faisceau d'électrons (cliché c)). En effet, le fait de zoomer (focaliser le faisceau sur une zone de petites dimensions) entraîne la destruction des nanofils par migration de l'argent (différences avant/après focalisation pointées par les cercles rouges sur les clichés b) et c) de la Figure 3.22). Toutefois en s'écartant fortement de la laque d'argent, le centre de l'électrode se trouve être très similaire à ce qui a été observé sur les électrodes sans laque d'Ag (cf. Figure 3.21 a)) et l'observation au MEB ne cause plus de modifications structurales supplémentaires.

Même si les dommages sont moins visibles quand la température de consigne est de

38 °C, certains nanofils sont aussi sectionnés et des nanoparticules semblent être présentes tout autour des nanofils (clichés d)-e) de la Figure 3.22). L'observation à plus fort grossissement au MEB exacerbe aussi ce phénomène, ce qui conduit par endroit à la désintégration de certains nanofils alors que des petites particules apparaissent autour des nanostructures (différences avant/après focalisation du faisceau d'électrons soulignées par les cercles orange sur les clichés e) et f)). De la même façon, loin de la laque d'argent, ces phénomènes ne sont pas observés et les nanofils présentent un aspect similaire à ceux présentés en Figure 3.21 b).

Ainsi, après 4 mois en enceinte climatique (HR(%), T(°C) contrôlées), les réseaux de Ag NF au contact de la laque d'argent présentent un stade de dégradation plus avancé que leurs analogues sans contact. Ce phénomène est exacerbé lors de l'observation MEB, ce qui suggère que l'énergie apportée par le faisceau d'électrons suffit à faire migrer les atomes d'argent déjà déstabilisés (phénomène jamais observé sur un réseau de Ag NF non vieilli). La présence de solvants organiques dans la formulation de la laque d'argent est possiblement la cause de ces effets. La composition n'est toutefois pas renseignée par le fournisseur. D'autre part, il serait intéressant de connaître la modification des propriétés de conduction électrique de la laque d'argent seule dans nos conditions d'essais climatiques. Une amélioration/dégradation de sa conductivité électrique pourrait aussi impacter les mesures effectuées. Ainsi, suite à ces observations complexes à interpréter, nous avons décidé de baser nos études de modification de la conductivité électrique du réseau de Ag NF uniquement sur des mesures de résistance carrée (présentées en Figure 3.20). Même si ce n'était pas le but de ces essais, il est important de garder à l'esprit la sensibilité des Ag NF au contact de la laque d'Ag, notamment lors de leur intégration dans des dispositifs fonctionnels où celle-ci est souvent utilisée.

Il ressort de notre étude qu'après 4 mois sous une atmosphère très humide (90 % HR) à 38 °C, les électrodes à Ag NF sont stables, leur résistance carrée est même améliorée (en moyenne de - 20 %). L'humidité ne semble donc pas être un paramètre critique dans notre cas, ce qui est en accord avec certaines études sur les films minces d'argent continus qui ont montré que, contrairement à ceux de cuivre qui sont très sensibles, les cinétiques de corrosion de l'argent sont similaires quelle que soit l'humidité ambiante [201]. Par contre, lorsque l'humidité élevée est associée à une température de 60 °C, la conductivité électrique des électrodes à Ag NF est dégradée après quatre mois (augmentation de la résistance carrée de 80 % en moyenne). Les électrodes restent néanmoins tout à fait fonctionnelles (en moyenne $R_{\square} = 52 \pm 13 \Omega/\square$ à $T(550) = 84 \%$).

Toutefois, dans la littérature, les études réalisées avec des conditions différentes, humidité plus faible ($\leq 85 \%$) mais température plus élevée ($\geq 70 \text{ °C}$), ne sont pas aussi encourageantes [33, 34, 122, 165]. Par exemple, après seulement 10 jours dans une enceinte à 85 °C et 85 % d'humidité relative, la résistance carrée du réseau de nanofils augmente déjà de plus de 20 % [33]. Ces équipes ont néanmoins montré que la dégradation de la conductivité électrique des électrodes à Ag NF lors des essais de stabilité en chambre environnementale peut être évitée grâce au dépôt de graphène ou d'oxyde de graphène sur les nanofils d'argent [33, 34, 122, 165].

Dans notre cas, le fait que nos électrodes à Ag NF présentent toujours des propriétés de conduction électrique satisfaisantes après 4 mois de stockage dans des conditions difficiles (60 °C et 90 % d'humidité relative) est un résultat encourageant notamment vis à vis de l'intégration de ces électrodes dans des dispositifs extérieurs.

3.4.1.2 Suivi du vieillissement sous atmosphère H_2S

Contrairement à d'autres métaux, l'argent ne forme pas naturellement d'oxydes de surface [160, 200]. La sulfuration de l'argent massif (ternissement des bijoux en Ag) est par contre un phénomène bien connu et largement étudié [158, 159, 201, 216]. Il a été montré que parmi les composés soufrés, l'argent est particulièrement sensible au sulfure de carbone (COS) et au sulfure d'hydrogène (H_2S) alors qu'il réagit peu avec le dioxyde de soufre (SO_2), pourtant présent en plus grande quantité dans l'atmosphère. Cependant la concentration en H_2S peut considérablement augmenter en cas de pollution atmosphérique (industrielle - automobile).

Nous avons donc choisi d'exposer nos réseaux de Ag NF à un flux de H_2S (à 50 ppm dans l'air sec). Peu d'échantillons peuvent être mis en même temps dans le banc de test, ce qui a limité le nombre d'essais réalisés. L'objectif de cette étude est de savoir si la conductivité électrique d'une électrode à base de Ag NF est modifiée après avoir été en contact avec un flux de H_2S .

Le graphique de la Figure 3.23 illustre l'évolution de la résistance carrée de deux réseaux de Ag NF (traités A) de densités différentes ($T(550) = 80$ et 84 %) exposés à un flux de 50 ppm de H_2S .

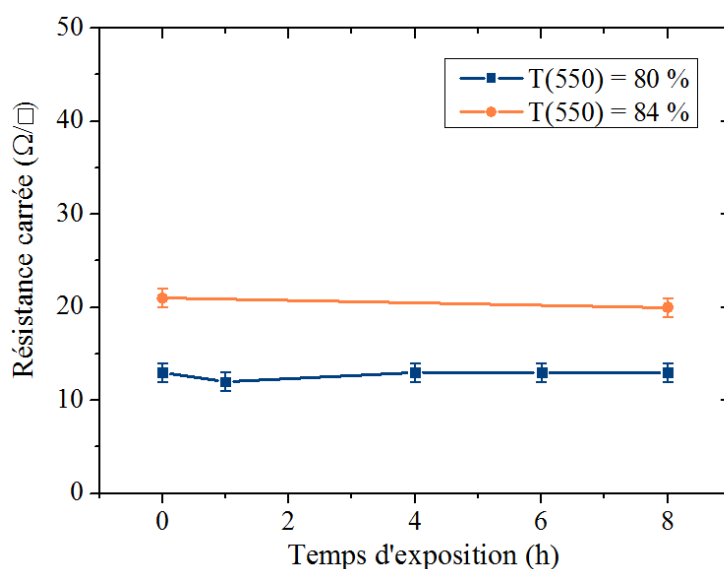


FIGURE 3.23 – Évolution de la résistance carrée de réseaux de Ag NF traités A sur PEN en fonction du temps d'exposition sous un flux de 50 ppm de H_2S .

Pour l'échantillon $T(550) = 80$ %, la résistance carrée d'un réseau de Ag NF en contact avec le sulfure d'hydrogène a été mesurée toutes les deux heures. Il ressort de ce test qu'après 8 h d'exposition (temps maximal testé) sous un flux de 50 ppm de H_2S , la résistance carrée de l'électrode Ag NF n'est pas modifiée ($13 \pm 1 \Omega/\square$ à $T(550) = 80$ %). Le même résultat est obtenu pour un échantillon plus transparent ($T(550) = 84$ %, $R_\square = 20 \pm 1 \Omega/\square$) exposé cette fois-ci 8 h sans interruption. Il est agréablement surprenant de constater que la résistance carrée des réseaux de Ag NF est stable après contact prolongé avec un flux de H_2S concentré. Notons par ailleurs que la densité de réseau de l'électrode ne semble pas avoir d'influence particulière.

L'observation au MEB révèle toutefois un changement de la morphologie des Ag NF déposés sur PEN (Figure 3.24).

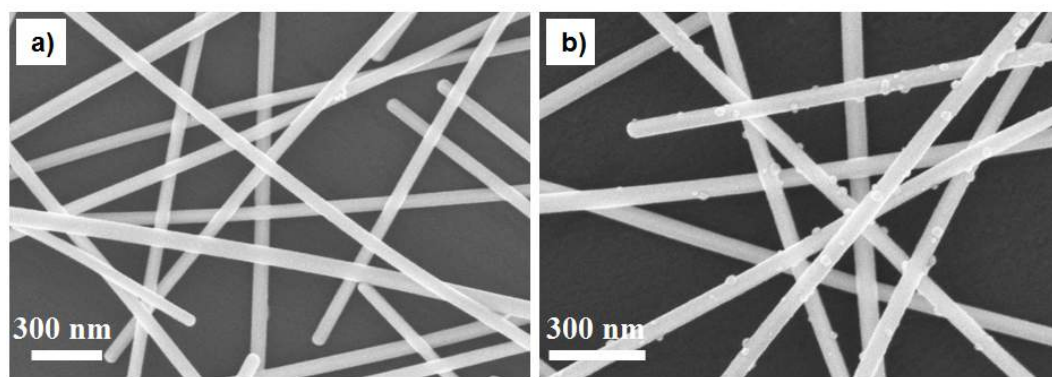


FIGURE 3.24 – Clichés MEB d'un réseau de Ag NF (traités A) sur PEN a) avant ; b) après 8 h d'exposition sous 50 ppm de H_2S .

En effet, l'apparition de petites particules sphériques en surface des nanofils (cliché MEB b)) après 8 h d'exposition suppose une réaction des Ag NF avec le gaz H_2S . Le même phénomène est observé sur des échantillons de densités de réseau différentes, ce paramètre ne semble donc pas intervenir dans les mécanismes de sulfuration des Ag NF.

Pour connaître la nature de ces nanoparticules formées, des observations au microscope électronique en transmission (TEM - OSIRIS FEI) ont été effectuées. Pour ce faire, un réseau peu dense de Ag NF (traités A) déposé sur une grille TEM est laissé durant 8 h sous 50 ppm de H_2S . Les clichés de la Figure 3.25 a) et b) montrent que le même type de nanoparticules en surface des nanofils est observé. Une fine couche cristalline (< 10 nm) et relativement rugueuse est aussi présente le long de la surface des nanostructures. Les caractérisations ont été effectuées par Jean-Gabriel Mattei, ingénieur de recherche au CEA - LITEN de Grenoble.

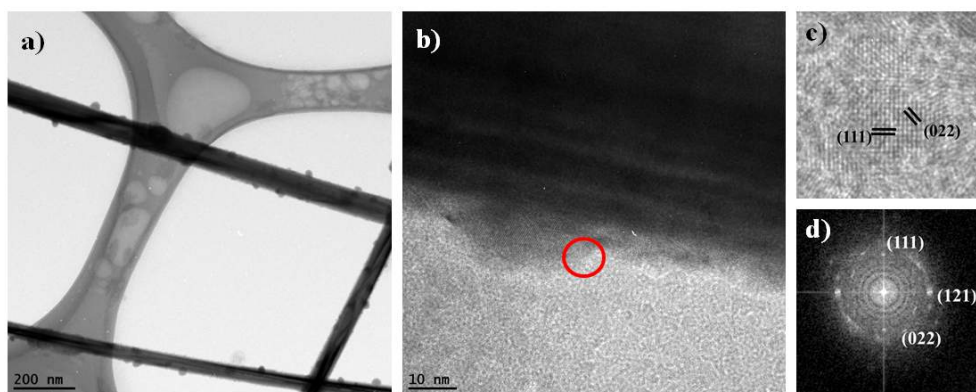


FIGURE 3.25 – a) et b) Observations TEM à différents grossissements d'un réseau de Ag NF après 8 h d'exposition sous un flux de 50 ppm de H_2S ; c) Cliché TEM haute résolution et d) cliché de diffraction associé obtenu dans la zone marquée par le cercle rouge.

L'analyse d'une image en haute résolution (HRTEM) obtenue proche d'une nanoparticule (Figure 3.25 c)) permet d'accéder à certains paramètres du réseau cristallin grâce au cliché de diffraction obtenu par la transformée de Fourier (en d)). Le cercle rouge sur le cliché b) permet de situer la zone étudiée. Ainsi, les nanoparticules semblent présenter les distances inter-plans de la structure monoclinique β de Ag_2S , les plans cristallins (111), (121) et (022) peuvent être indexés. Bien que le microscope utilisé soit doté d'un détecteur

EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry), la base de données des références n'est pas disponible ce qui rend impossible la quantification chimique des éléments constituant les nanoparticules et la couche de faible épaisseur en surface des nanofils. Le TEM est une méthode de caractérisation complexe, au vu des épaisseurs des nanostructures et des nombreuses orientations cristallines présentes, une étude beaucoup plus approfondie serait nécessaire pour certifier la nature des nanoparticules observées en surface des nanofils.

Ainsi, pour confirmer la formation de Ag_2S en surface des échantillons après exposition au gaz H_2S , nous avons complété les résultats obtenus en microscopie en transmission par une analyse XPS. Afin de s'affranchir au maximum de la contribution du substrat (SiO_2), un dépôt très dense de Ag NF est effectué puis exposé durant 20 h sous un flux de 50 ppm de H_2S . Comme le montre la Figure 3.26, la quantité de nanofils est ici extrêmement importante (cliché a)) par rapport à la densité de Ag NF en surface des électrodes utilisées pour étudier la modification de conductivité électrique (cliché b)).

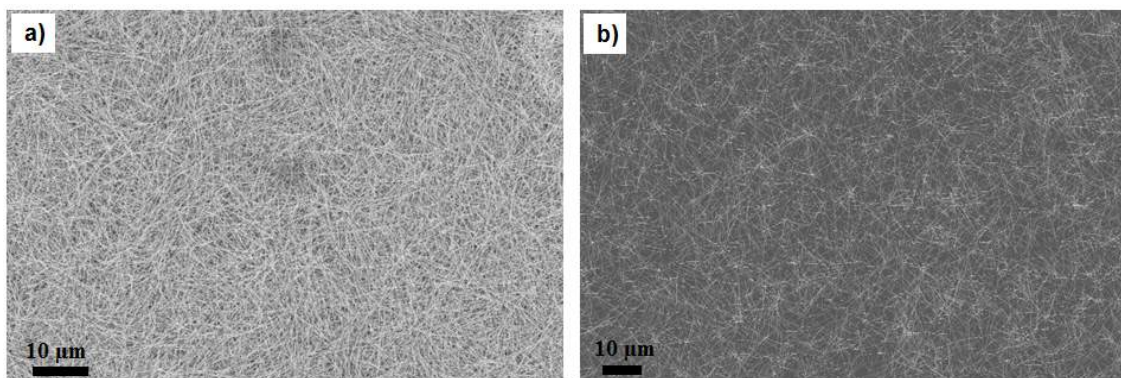


FIGURE 3.26 – Clichés MEB de réseaux de Ag NF présentant des densités de a) type analyses XPS et déposés sur SiO_2 ; b) type intégration et déposés sur PEN.

Même si nous avons vu que ce paramètre ne semble pas avoir d'influence sur l'action du gaz H_2S pour des densités de réseaux proches ($T(550) = 80$ et 85%), nous avons volontairement choisi un temps d'exposition au gaz plus long pour l'étude XPS afin d'accroître les phénomènes de sulfuration (20 h contre 8 h lors de l'étude des propriétés de conduction électrique).

La caractérisation XPS de cet échantillon permet effectivement de confirmer la formation de Ag_2S en surface des nanofils (Figure 3.27). En effet, l'analyse chimique du pic Ag3d met en évidence la présence d'une seule contribution sous forme d'un doublet ($\text{Ag}3d_{5/2}$ et $\text{Ag}3d_{3/2}$) et qui correspond à l'argent élémentaire Ag^0 (Figure 3.2 a)). Cependant, la résolution énergétique de l'XPS de 0,48 eV ne permet pas de discriminer l'argent élémentaire Ag^0 du sulfure d'argent Ag_2S (les énergies de liaison du métal et du sulfure sont très proches ($\Delta < 0,48$ eV)).

Toutefois, en analysant le pic S2p du soufre présent en surface de l'échantillon (Figure 3.2 b)), il apparaît que ce dernier est sous forme de sulfure métallique Ag_2S (énergies de liaisons de 161,1 et 162,3 eV en accord avec la littérature [161]).

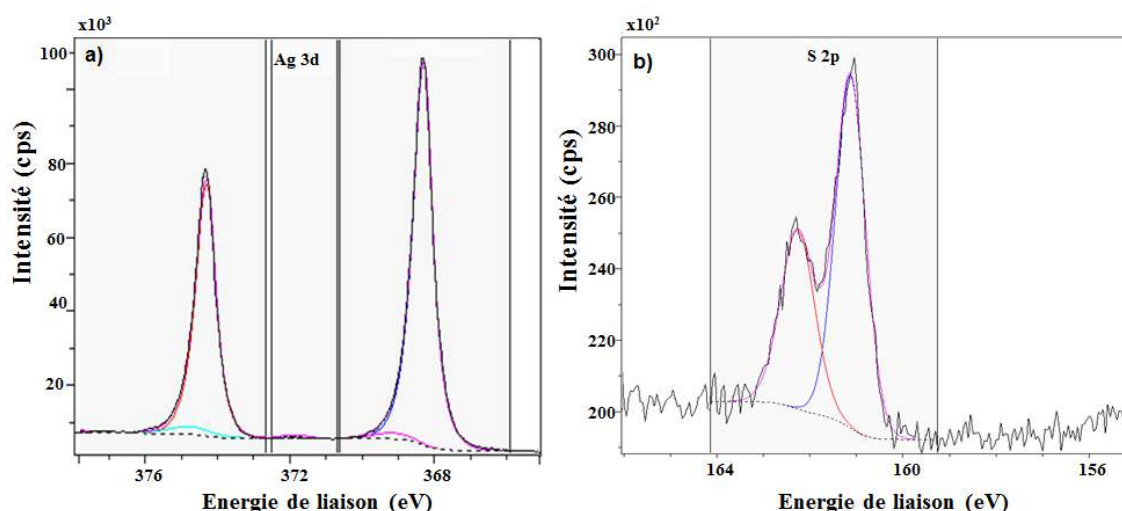


FIGURE 3.27 – Spectres XPS a) du pic Ag3d de l'argent et b) du pic S2p du soufre d'un réseau de Ag NF sur SiO₂ après 20 h d'exposition sous 50 ppm de H₂S.

Ainsi, même si les conditions d'exposition au gaz H₂S utilisées pour les différents essais ne sont pas toujours identiques, la formation de Ag₂S est clairement démontrée. L'apparition de nombreuses nanoparticules de plusieurs nanomètres en seulement 8 h en surface des électrodes fonctionnelles à Ag NF atteste donc que les cinétiques de réaction sont beaucoup plus rapides en présence de 50 ppm de H₂S. En effet, seules quelques rares nanoparticules sont observées en surface des nanofils après deux ans de stockage des électrodes à l'air du laboratoire.

Ceci est en accord avec les études démontrant la sensibilité des films minces continus d'Ag en contact avec le sulfure d'hydrogène [201, 216]. Bennett et al. ont montré que les amas de Ag₂S initialement formés sur les films d'argent évaporés sont de forme sphérique, ce qui supporte nos conclusions [160]. Ils ont par ailleurs déterminé la cinétique de croissance à l'air de Ag₂S sur leur film d'Ag, typiquement après une heure 0,1 nm sont formés alors qu'en un jour l'épaisseur mesurée n'est que de 0,3 à 0,6 nm (concentration en H₂S < 0,2 ppb). Elle est toutefois considérablement augmentée (10 nm/h) en atmosphère humide contenant environ 10 % H₂S. L'humidité relative et la concentration en gaz soufré ont donc un impact direct sur les vitesses de sulfuration des couches d'argent continues. Ce résultat rend donc les comparaisons entre études délicates.

Les travaux menés sur la sulfuration des couches massives d'argent sont très nombreux, toutefois en ce qui concerne les Ag NF, très peu d'études font référence à leur stabilité face à une exposition au sulfure d'hydrogène. En exposant un réseau de Ag NF à un flux de 10 sccm de H₂S (concentration non précisée), dans une enceinte à 100 °C, Elechiguerra et al. observent la formation de monticules de grandes dimensions (> 100 nm) uniquement après 5 h. Ils suggèrent par ailleurs que la présence de PVP autour des nanostructures peut réduire ou prévenir leur corrosion. La modification de conductivité n'est toutefois pas étudiée [161]. Seuls Moon et al. ont rapporté, à notre connaissance, la modification des propriétés électriques du réseau de nanofils après exposition sous H₂S. Après seulement 20 minutes sous un flux de 50 sccm de ce gaz dilué dans l'argon (concentration non précisée mais plus sec que l'air), ils observent une augmentation de près de 900 % de la résistance carrée initiale de l'électrode à Ag NF [35].

Dans notre cas, la concentration élevée en H₂S entraîne la formation rapide de nanoparticules de Ag₂S à température ambiante et faible humidité relative (air sec). Cependant,

la modification morphologique du réseau de Ag NF n'est pas critique puisque sa conductivité électrique n'est pas affectée (Figure 3.23). Même si le sulfure d'argent est beaucoup plus résistif ($0,1 - 10 \text{ } \Omega/\text{cm}$ [162]) que l'argent métallique ($1,59 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega/\text{cm}$), la quantité de Ag_2S formée est probablement trop faible ou trop localisée (nanoparticules en surface) pour suffire à augmenter la résistance carrée de l'électrode. Ainsi, ces essais de sulfuration accélérée sont encourageants puisqu'une concentration de 50 ppm de H_2S est considérable par rapport à la quantité de ce gaz naturellement présente dans l'atmosphère ($< 1 \text{ ppb}$). Les conditions exactes de l'essai de Moon et al. et les modifications morphologiques des leurs nanofils n'étant pas rapportées, il est de ce fait difficile de comparer ces résultats avec nos essais.

Dans la littérature de nombreux paramètres semblent influencer la cinétique de formation du sulfure d'argent sur les films d'argent continus ou sur les Ag NF (concentration en éléments soufrés, température, humidité relative, structure cristalline de l'argent (présence de défauts), résidus de matière organique) [160,161,201,216]. Comme tous ces paramètres ne sont pas toujours précisés, cela rend la comparaison des études de stabilité difficile. Choisir les conditions des essais de vieillissement accélérés pour reproduire au mieux les processus naturels est aussi très délicat. Cette étude avait donc pour but d'estimer dans quelle mesure la mise en contact de nos nanofils d'argent avec un gaz soufré peut s'avérer critique. Ces premiers essais donc très prometteurs et les poursuivre serait intéressant.

L'étude d'autres composés soufrés présents dans l'atmosphère, comme le sulfure de carbone, et l'effet simultané de l'humidité relative avec H_2S sur les performances des réseaux de Ag NF pourraient aussi être étudiés. En effet, même si nous avons remarqué dans l'étude menée en enceinte climatique qu'un taux d'humidité élevé n'est pas critique pour nos Ag NF, le sulfure d'hydrogène utilisé dans le cadre de ces essais est dilué dans de l'air sec. Il serait donc intéressant d'effectuer les mêmes essais en atmosphère plus humide, puisque l'influence de ce paramètre sur les films continus d'argent est sujette à controverse dans la littérature [158,159,201,202].

3.4.1.3 Suivi du vieillissement accéléré au contact du PEDOT:PSS

Nous avons montré au début de ce chapitre que le dépôt d'une fine couche de PEDOT:PSS (Clevios PH 1000) sur le réseau de Ag NF présente l'avantage d'améliorer ses propriétés de conduction électrique. Nous avons aussi vu que ce polymère conducteur est actuellement présent dans de nombreux dispositifs optoélectroniques et notamment dans les cellules solaires organiques. Il est donc important de suivre l'évolution dans le temps de la résistance carrée des composites Ag NF - PEDOT:PSS réalisés. Ces derniers, comme les réseaux de Ag NF seuls, ont été stockés à l'air et à l'abri de la lumière. Nos premiers essais datent de près de deux ans et ont été réalisés sur un réseau de Ag NF (traités A) déposés à la tournette sur verre. Ceci explique les performances optoélectroniques initiales bien inférieures à celles obtenues depuis avec l'utilisation du spray (§ 2.2.2.2).

Le graphique de la Figure 3.28 présente l'évolution des performances dans le temps des électrodes à Ag NF de densités variables recouvertes par une couche de 50 nm de PEDOT:PSS.

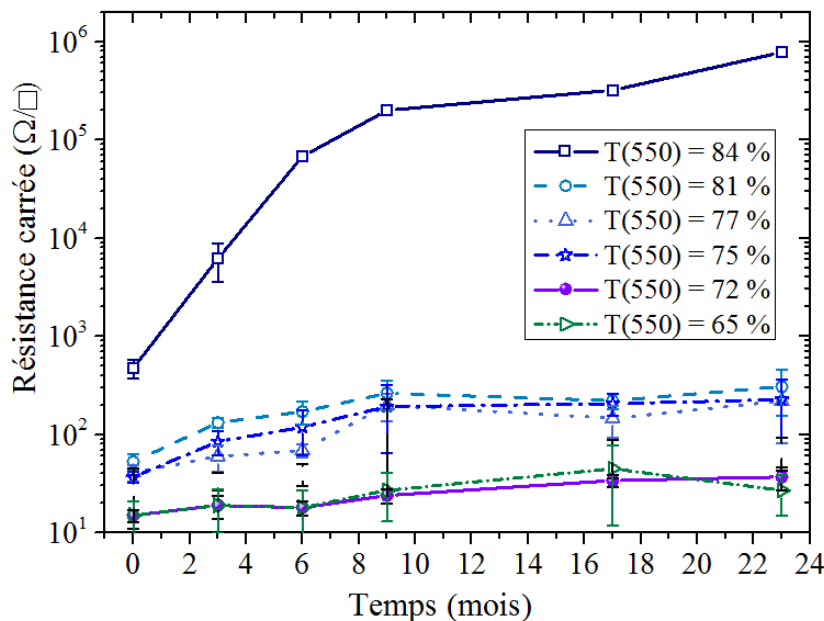


FIGURE 3.28 – Évolution de la résistance carrée au cours du temps d'un réseau de Ag NF recouvert de PEDOT:PSS pour différentes densités de réseau.

Ainsi, comme le montre le graphique de la Figure 3.28, la conductivité électrique des électrodes à base de Ag NF en contact avec le PEDOT:PSS se dégrade au cours du temps. En effet, comme observé dans le cas des Cu NF (§ 2.1.2.5), l'évolution de la résistance carrée est très dépendante de la *densité de réseau* de Ag NF. Par exemple, une électrode qui présente une transmittance (à 550 nm) de 72 % voit sa résistance carrée augmenter de 150 % en deux ans, alors que celle d'une électrode plus transparente ($T(550) = 81\%$), et donc moins dense, l'est de 480 %. L'écart type sur les mesures augmente lui aussi au cours du temps, ce qui montre que la dégradation du réseau n'est pas homogène. Dans le cas de l'électrode à $T(550) = 84\%$, les valeurs de résistance carrée sont tellement élevées après 6 mois de suivi dans le temps que l'écart type sur les mesures n'est plus renseigné. Le vieillissement du composite Ag NF - PEDOT:PSS est donc plus marqué pour les faibles densités de réseau.

Par ailleurs, il est important de noter que le réseau de Ag NF couvert de PEDOT:PSS est moins stable que le réseau de Ag NF nu exposé à l'air du laboratoire (résultats présentés dans le paragraphe 2.2.2.3). Pour deux électrodes de transmittances similaires ($T(550) \sim 77-78\%$), lorsque le réseau est recouvert par une couche de polymère conducteur, la résistance carrée augmente de 470 % après 23 mois alors qu'au contact de l'air ambiant l'augmentation n'est que de 35 % (après 25 mois). Ces valeurs sont données à titre indicatif car elles représentent les observations faites le plus couramment, toutefois comme nous l'avons déjà vu, les cinétiques de vieillissement peuvent ponctuellement différer, même à densités équivalentes.

Choi et al. ont effectué le même type de suivi sur une durée de 40 h et observent de la même façon un vieillissement plus rapide des composites Ag NF - PEDOT:PSS par rapport à celui des réseaux de Ag NF seuls. Ils rapportent aussi une exacerbation de ce phénomène pour de faibles densités de Ag NF [32]. Par exemple, dans leur cas, pour des densités de réseaux de Ag NF importantes, la résistance carrée du composite varie de 9 % alors qu'elle varie de 25 % dans le cas de réseaux plus transparents, et ce après uniquement 40 h. La conduction électrique de leur réseau de nanofils seul n'est que très peu modifiée

(1 - 2 %). Une telle différence avec nos résultats peut provenir de la nature différente de leur PEDOT:PSS (EL-P 5010).

L'observation au MEB de nos matériaux composites Ag NF - PEDOT:PSS deux ans après leur réalisation corroborent les modifications de résistance carrée mesurées. En effet, les clichés MEB sont acquis en émission secondaire ce qui signifie que le contraste topographique est particulièrement visible, les nanofils d'argent apparaissent donc en blanc sur les clichés MEB de la Figure 3.29.

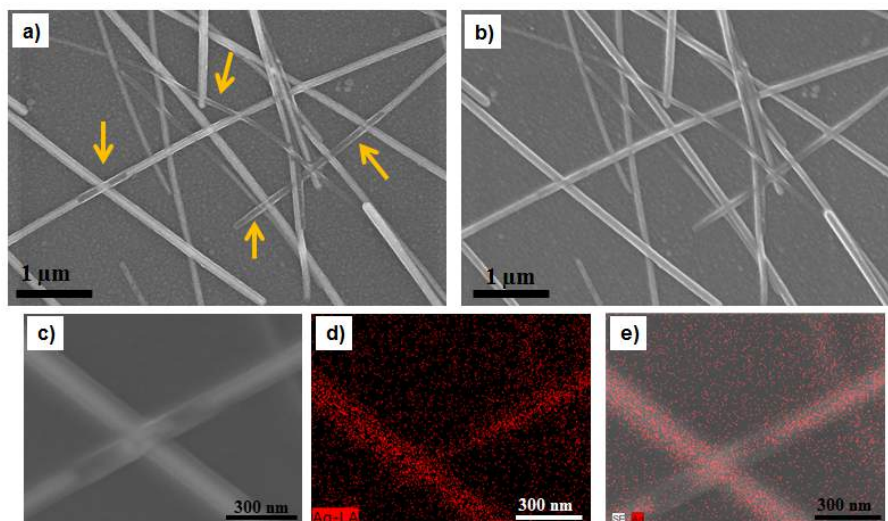


FIGURE 3.29 – Clichés MEB d'un réseau de Ag NF ($T(550) = 84\%$) recouvert par une couche de PEDOT:PSS (50 nm) après 2 ans de stockage à l'air et à l'abri de la lumière. Réalisés à a) 5 keV et b) 2 keV c) 15 keV. d) Cartographie EDX de l'Ag réalisée à 15 keV. e) Superposition de l'image MEB avec la cartographie acquise.

Il peut être observé sur le cliché MEB a) que certains nanofils semblent sectionnés ou creux, des parties des nanostructures sont sombres et non plus blanches (désignées par les flèches orange), bien que les contours du nanofils soient toujours visibles. L'analyse à une plus faible tension d'accélération des électrons (2 keV) donne une image très différente (Figure 3.29 b)). La diminution de l'énergie des électrons bombardés permet d'accentuer le contraste de surface en réduisant leur profondeur de pénétration, il est ainsi possible de ne pas traverser la couche de polymère conducteur. De ce fait, les parties sombres sur les nanofils ne sont plus visibles. Ainsi, le dépôt de PEDOT:PSS apparaît comme un film continu autour des nanofils, à son contact certaines de ces nanostructures sont dégradées avec le temps alors que le polymère reste, lui, intact. Pour vérifier la composition de ces zones sombres, des analyses EDX ont été réalisées lors de l'observation au MEB. Pour se faire, la tension d'accélération du faisceau d'électrons est de 15 keV. Sur le cliché MEB c), le même phénomène est bien observé et la cartographie de l'argent associée (image d) confirme bien l'absence de cet élément là où le nanofils semble avoir disparu. Ceci est encore plus parlant lorsque la cartographie est superposée avec le cliché MEB (image e)). L'acquisition ayant été faite rapidement à cause de la faible stabilité des nanofils sous le faisceau d'électrons, la cartographie n'est pas suffisamment précise pour affirmer la composition des bords blancs toujours présents. Ainsi, nous ne pouvons pas trancher entre la formation d'un nanotube d'argent creux (dont les bords blancs sont toujours composés d'argent), ou la migration totale de l'argent (les bords blancs proviennent du contraste

topologique du polymère suivant l'empreinte du nanofil).

Quels que soient les mécanismes complexes se produisant, le contact avec le PEDOT:PSS cause la dégradation du réseau de Ag NF, la migration des atomes d'argent par endroits (notamment aux intersections entre deux nanofils) réduit le nombre de chemins de percolation, ce qui se traduit donc à l'échelle de l'électrode par une diminution de la conductivité électrique. Deux causes peuvent être envisagées pour expliquer la dégradation des Ag NF :

- 1) le *caractère acide* de la solution de PEDOT:PSS ;
- 2) l'*absorption d'eau* par le PEDOT:PSS qui entraîne la diminution de sa conductivité électrique.

En effet, comme parfois supposé dans la littérature, pour expliquer le vieillissement plus rapide du réseau de Ag NF au contact du PEDOT:PSS, le caractère acide de ce polymère est avancé. L'équipe de Lee et al. a aussi observé au MEB une rupture de certains Ag NF lorsque l'électrode est immergée seulement 10 min dans du PEDOT:PSS acide (pH non précisé) [122, 165]. La résistance carrée de leur réseau augmente de ce fait de plus de 100 %, ce qui est considérable au vu du temps de contact.

Le pH du PEDOT:PSS (Clevios PH 1000) utilisé pour nos essais a été mesuré à 2,5. L'acidité de la solution de polymère peut certainement expliquer le sectionnement de certains nanofils au cours du temps comme observée au MEB.

Par ailleurs, le PEDOT:PSS est aussi connu pour sa tendance à absorber l'eau, ce qui se traduit par une dégradation de ses propriétés électriques [32]. Dans notre cas, la résistance carrée du PEDOT:PSS initialement de $2.10^5 \Omega/\square$ augmente d'un ordre de grandeur ($5.10^6 \Omega/\square$) après deux ans de stockage à l'air et à l'abri de la lumière. Ce phénomène peut avoir son importance, notamment dans le cas où le PEDOT:PSS permet une amélioration spectaculaire de la conductivité des électrodes à Ag NF, c'est à dire pour de faibles densités de réseaux.

De plus, des travaux portant sur l'étude de la toxicité des nanoparticules ou des nanofils d'argent ont mis en évidence le passage en solution d'ions Ag^+ dans le cas de Ag NP ou Ag NF en milieux aqueux [149, 218]. Il a aussi été démontré que les objets en cuivre et en argent, qu'ils soient de tailles macro ou nanométriques génèrent facilement des nanoparticules de très petites dimensions (quelques nanomètres seulement) à leur proximité, phénomène par ailleurs exacerbé en présence de forte humidité [219]. L'absorption d'eau par le PEDOT:PSS pourrait donc aussi impacter les mécanismes de vieillissement qui conduisent au sectionnement de certains nanofils.

Cette étude de stabilité du réseau de Ag NF est très importante pour la future intégration des Ag NF dans des dispositifs fonctionnels. Il ressort de nos travaux que la densité de Ag NF a une influence directe sur les modifications des propriétés de conduction électrique de l'électrode. En effet les réseaux moins denses se dégradent plus rapidement, néanmoins, après un suivi de deux ans il s'avère que la majorité des électrodes restent fonctionnelles. Cette étude a été conduite sur des réseaux de Ag NF déposés à la tournette sur verre, maintenant que l'optimisation du dépôt par spray nous permet d'obtenir des électrodes à Ag NF démontrant d'excellentes propriétés optoélectroniques sur PEN, il serait intéressant d'effectuer le même suivi afin de compléter nos observations.

3.4.1.4 Suivi du vieillissement sous stress lumineux

Les électrodes à Ag NF peuvent être intégrées dans des dispositifs optoélectroniques, c'est à dire ayant des interactions avec la lumière. Même si la principale faiblesse de l'argent n'est pas connue pour être sa sensibilité à la lumière, il nous a semblé tout de même intéressant d'étudier l'évolution des propriétés des réseaux de Ag NF sous illumination continue. Il est également bien connu que les halogénures d'argent (AgCl, AgBr, AgI) sont très utilisés en photographie pour leur caractère photosensible.

Ainsi, les essais ont été conduits dans l'enceinte de vieillissement Suntest CPS⁺ de la marque Atlas. L'éclairement s'effectue à l'aide d'une lampe Xénon (1500 W) dont l'éclairement énergétique (ou irradiance) est fixé à 620 W/m². Cette valeur correspond environ à l'irradiance émise par le soleil et reçue en Europe Centrale, un 15 Août, à midi. Le spectre d'émission de la lampe, associée à un filtre spécial UV, simule l'irradiation solaire extérieure et couvre la gamme spectrale de 290 à 800 nm. La température de l'air et du plateau sur lequel repose les échantillons est aussi contrôlée, elle est de 55 °C.

Le constructeur de l'appareil fourni des données qui permettent d'extrapoler les vieillissements accélérés réalisés à des conditions d'exposition solaire réelles. Pour chacun des essais effectués, selon le nombre d'heures d'exposition de nos échantillons dans les conditions préalablement décrites, il est possible de déduire la dose d'éclairement reçue [J/m²] (= irradiance [W/m²] × temps d'exposition [s]). Ainsi, sachant qu'en Europe centrale l'irradiation (ou dose d'éclairement) annuelle moyenne est de 2050 MJ/m² (pour le domaine spectral 300 - 800 nm), il est possible d'estimer à combien de jours d'exposition réelle correspond notre essai. Par exemple, un échantillon laissé 120 h dans le simulateur reçoit une dose d'éclairement égale à 266 400 kJ/m², une telle irradiation serait obtenue en près de 48 jours sous le climat de l'Europe Centrale ((266 400.10³ × 365)/2050.10⁶).

Comme lors de l'étude de stabilité réalisée sous atmosphère H₂S, nous avons cherché à savoir si la résistance carrée d'une électrode à Ag NF (traités A) est modifiée après exposition lumineuse. Pour ce faire, l'évolution des propriétés de conduction électrique des réseaux de Ag NF déposés sur PEN et placés sous éclairement contrôlé a été suivie au cours du temps (de 0 à 96 h). La Figure 3.30 permet d'illustrer la modification de résistance carrée observée dans le cas d'une électrode à T(550) = 85 %.

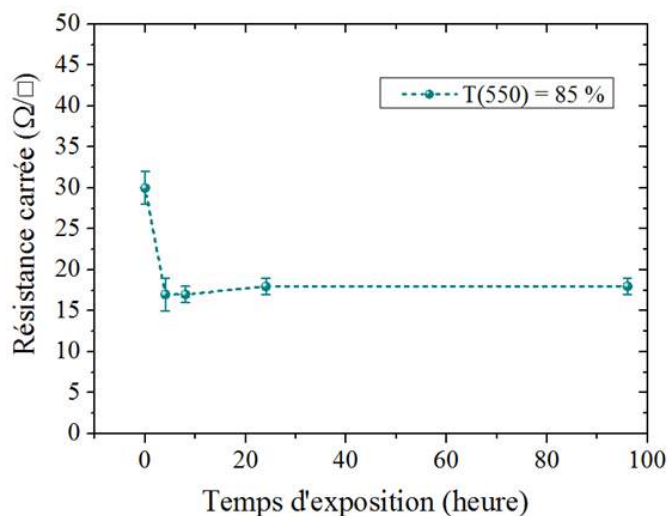


FIGURE 3.30 – Évolution de la résistance carrée d'une électrode à Ag NF traités A sur PEN (T(550) = 85 %) en fonction du temps d'exposition lumineuse.

Il ressort de cette étude que la conductivité électrique des électrodes à Ag NF sur PEN n'est pas diminuée mais même améliorée par une exposition lumineuse prolongée (96 h soit 38 jours réels en Europe Centrale). En effet, dès 4 h de test la résistance carrée est nettement inférieure à sa valeur initiale ($17 \pm 2 \Omega/\square$ contre $30 \pm 2 \Omega/\square$ initialement), elle reste toutefois constante durant le reste de l'étude ($18 \pm 1 \Omega/\square$ après 96 h). Comme la température dans l'enceinte de vieillissement est fixée à 55°C , un échantillon référence a été chauffé sur plaque chauffante à la même température, durant un temps identique (96 h) mais dans l'obscurité. Les nanofils ne présentent aucune modification surfacique après le test et la conductivité électrique n'est pas améliorée. Les observations faites après les essais d'irradiation lumineuse résultent donc bien de l'interaction de la lumière avec les Ag NF.

En plus du temps d'exposition, l'influence de la densité du réseau a aussi été regardée. Ainsi, plusieurs échantillons de densités différentes ont été exposés durant 120 h : $T(550) = 84\%$ ($R_{\square_i} = 20 \pm 2 \Omega/\square$), $T(550) = 88\%$ ($R_{\square_i} = 24 \pm 2 \Omega/\square$) et $T(550) = 91\%$ ($R_{\square_i} = 52 \pm 8 \Omega/\square$). C'est la plus longue durée d'irradiation testée, ce qui correspond, selon le principe détaillé précédemment, à ce que recevrait les échantillons en près de 48 jours à la lumière naturelle du soleil (en Europe Centrale). La Figure 3.31 présente les modifications des propriétés de conductivité électrique induites par cette irradiation prolongée.

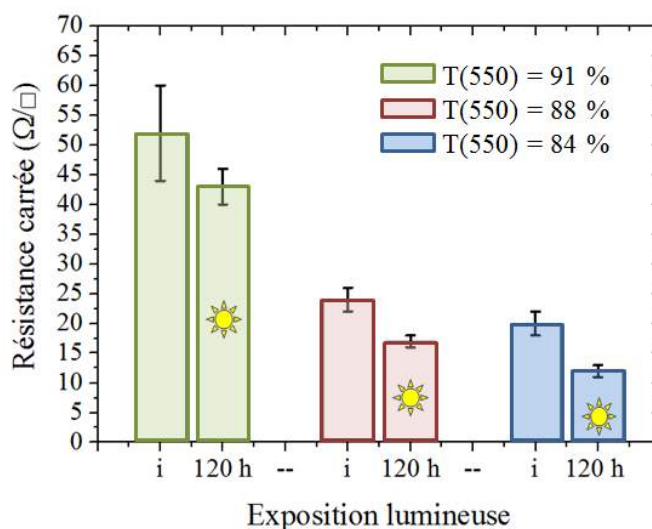


FIGURE 3.31 – Évolution de la résistance carrée de réseaux de Ag NF de densités différentes avant et après 120 h d'irradiation lumineuse. i : initiale ☆ : après 120 h d'irradiation lumineuse.

Il peut être noté que quelle que soit la densité du réseau de Ag NF irradié, la conductivité électrique des électrodes est améliorée, même après 120 h d'exposition lumineuse.

Une étude plus approfondie serait nécessaire pour estimer si la densité du réseau de Ag NF a une influence particulière sur les modifications de conductivité. Les propriétés électriques des électrodes n'étant pas dégradées mais au contraire améliorées, ces premiers essais de stabilité sous contrainte lumineuse sont très encourageants. Pour tâcher de comprendre ce phénomène, l'évolution morphologique des réseaux de Ag NF après exposition lumineuse a été observée au MEB (Figure 3.32).

Comme le montrent ces clichés MEB, l'aspect des nanofils est fortement modifié après irradiation lumineuse. Deux échantillons de densités de réseau de Ag NF différentes et exposés durant 96 h sont présentés (clichés a) et b) : $T(550) = 85 \%$; clichés c) et d) : $T(550) = 91 \%$). Quelle que soit la quantité de nanofils déposés sur le substrat PEN, une rugosité de surface importante et la présence de nombreuses nanoparticules tout le long des nanostructures sont observées. Toutefois, certains contacts à l'intersection de deux nanofils semblent être nettement améliorés (désignés par les flèches orange sur les clichés a) et c) de la Figure 3.32). À l'inverse, par endroits des nanofils sont aussi sectionnés (flèches rouges), ou démontrent un stade de dégradation bien plus avancé (cliché d)).

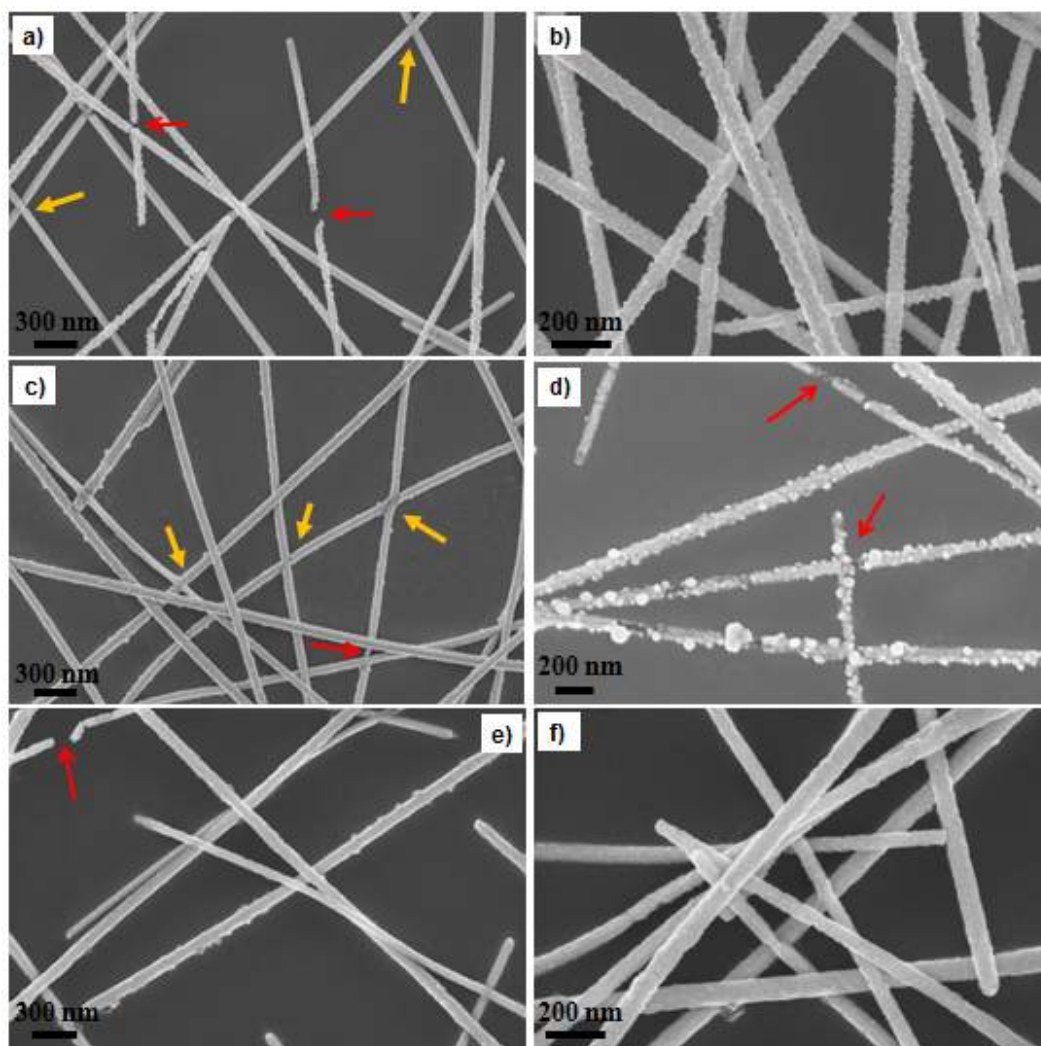


FIGURE 3.32 – Clichés MEB de réseaux de Ag NF (traités A) sur PEN, exposés 96 h sous flux lumineux pour différentes densités de réseaux a) et b) $T(550) = 85 \%$; c) et d) $T(550) = 91 \%$; e) et f) exposés 120 h pour un réseau de $T(550) = 91 \%$. Les flèches rouges pointent les nanofils rompus ou proche de la rupture. Les flèches orange pointent des jonctions améliorées entre deux nanofils.

Après 120 h d'exposition, le même type d'observations est effectué et la dégradation des nanofils ne semble pas plus avancée que lors d'une irradiation de 96 h (Figure 3.32 e) et f)). Par contre, par endroits les nanofils sont comme incrustés dans le substrat PEN, ce qui laisse supposer une dégradation plus importante de ce dernier.

En effet, le substrat PEN subit lui aussi les effets de l'exposition lumineuse prolongée. Les échantillons et la référence PEN nu, présentent déjà une teinte légèrement jaune après 96 h d'irradiation, ce qui est probablement lié à la dégradation.

L'observation au MEB des échantillons après les essais de vieillissement lumineux ne permet donc pas de justifier l'amélioration des propriétés de conduction électrique. Contrairement à ce que nous pensions avant de réaliser ces premiers essais, les nanofils d'argent sont très sensibles à une irradiation lumineuse intense. La densité de Ag NF ne semble toutefois pas avoir d'influence sur les modifications morphologiques des nanofils induites par l'exposition lumineuse prolongée. En effet, les six clichés MEB de la Figure 3.32 laissent entendre que le vieillissement des électrodes sous exposition lumineuse est complexe et non homogène. Au sein d'un même échantillon, à seulement quelques centaines de micromètres d'écart des phénomènes de dégradation plus ou moins avancés sont observés (Figure 3.32 c) et d)).

Ainsi, dans le but de connaître la nature de l'extrême surface des nanofils et d'apporter une réponse sur l'origine de la modification de conductivité, des analyses XPS ont été conduites. La Figure 3.33 présente les spectres XPS et Auger ayant trait à l'élément argent et obtenus par analyse d'un dépôt dense de Ag NF déposé sur SiO₂ et irradié durant 120 h.

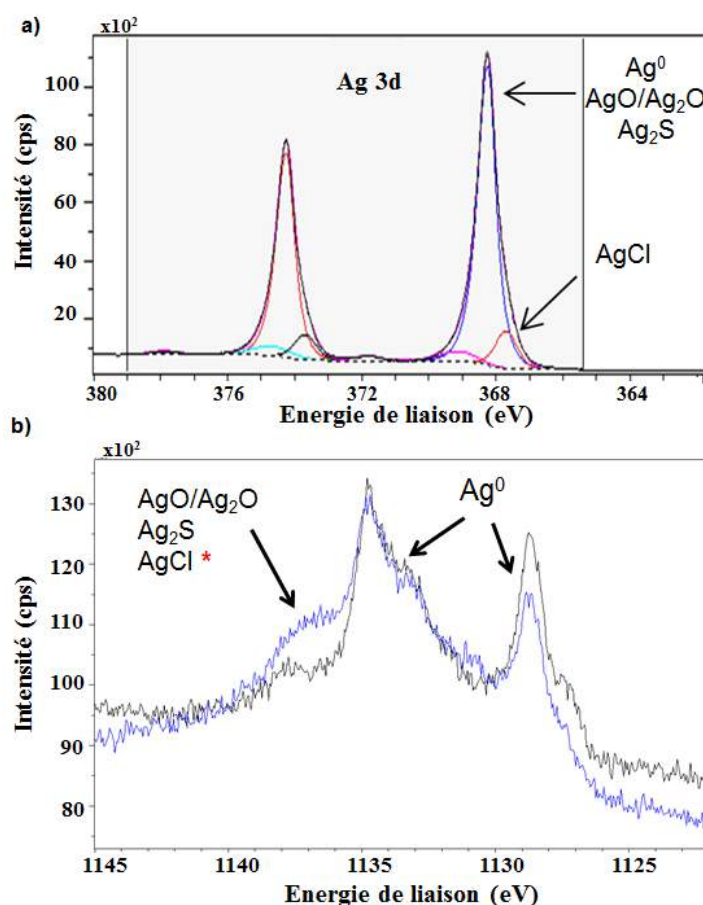


FIGURE 3.33 – Spectre XPS du pic a) Ag3d de l'argent après 120 h d'exposition lumineuse. b) Superposition des spectres Auger Ag_{KLL} de l'argent obtenus sur un réseau de Ag NF (traités A) avant (noir) et après (bleu) stress lumineux (120 h). *Indexation par analogie avec la littérature concernant les composés AgX.

Ces spectres révèlent notamment la formation d'oxyde d'argent en extrême surface. En effet, l'analyse des formes chimiques du pic Ag3d de l'argent met en évidence la présence de deux contributions attribuables aux formes $\text{Ag}^0/\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{S}$ et à la forme AgCl (Figure 3.33 a)). Comme précédemment, la résolution énergétique (0,48 eV) ne permet pas la séparation des formes Ag^0 , AgO, Ag_2O et Ag_2S . La superposition du pic Auger de l'argent Ag_{KLL} avant et après stress lumineux prolongé, met en évidence, en plus de la bande caractéristique de la forme métallique de l'argent, l'apparition d'une nouvelle bande dans la zone caractéristique des formes $\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ (Figure 3.33 b)).

Ainsi, les analyses du pic Auger couplées à celles du spectre XPS Ag3d de l'argent, permettent d'affirmer la présence des formes Ag^0 ; $\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{S}$ et AgCl. Ces observations ne permettent toutefois pas de trancher entre les composés AgO, Ag_2O ou Ag_2S présents en extrême surface. Il faudrait analyser des échantillons références de chacun de ces composés pour une indexation précise de l'un ou l'autre de ces composés.

Afin de tenter d'expliquer l'amélioration des propriétés électriques du réseau de Ag NF, nous avons essayé de quantifier la nature de l'extrême surface des réseaux exposés. La quantification des deux contributions détectées sur le pic Ag3d de l'argent (Figure 3.33 a)) nous renseigne donc sur le fait que $\sim 11\%$ de l'argent total présent est sous la forme AgCl, le reste de l'argent détecté correspond aux formes Ag^0 et/ou AgO et/ou Ag_2O et/ou Ag_2S . Toutefois, par corrélation avec les teneurs en soufre présent sous forme sulfure S^{2-} (dont l'énergie de liaison correspond à celle d'une liaison S-Ag selon les bases de données XPS), la fraction de Ag_2S peut être estimée à 2% de l'argent total détecté en surface.

Pour résumer, les résultats de quantification et d'analyse chimique obtenus montrent que l'extrême surface du réseau de Ag NF ($< 10\text{ nm}$) est composée majoritairement d'argent sous forme métallique Ag^0 et sous forme oxydée (Table 3.3). Le reste de l'argent est présent sous forme de AgCl ($\sim 11\%$ de l'argent total), bien qu'une quatrième forme sulfurée (Ag_2S) très minoritaire soit également détectée ($\sim 2\%$ de l'argent total). Il est à noter que la quantité non négligeable d'argent sous forme AgCl (11%) est surprenante. En effet, nous n'avons jamais détecté ce composé lors des précédentes analyses XPS. Le chlore intervient dans le procédé de synthèse des Ag NF (NaCl), une étude complémentaire serait toutefois nécessaire pour comprendre si sa présence ici résulte uniquement d'une contamination.

Éléments	Ag^0 ou AgO ou Ag_2O	Ag Cl	Ag_2S
% par rapport à l'argent total détecté	87	11	2

TABLE 3.3 – Quantification chimique réalisée par analyse des pics XPS Ag 3d de l'argent, S2s du soufre d'un réseau de Ag NF traités A après 120 h d'exposition lumineuse.

Néanmoins, la décomposition du pic O1s de l'oxygène révèle aussi la présence de la liaison O-Ag (spectre en Figure 3.33), ce qui peut permettre de calculer la quantité d'argent sous forme oxydée et ainsi déduire celle de la forme métallique Ag^0 .

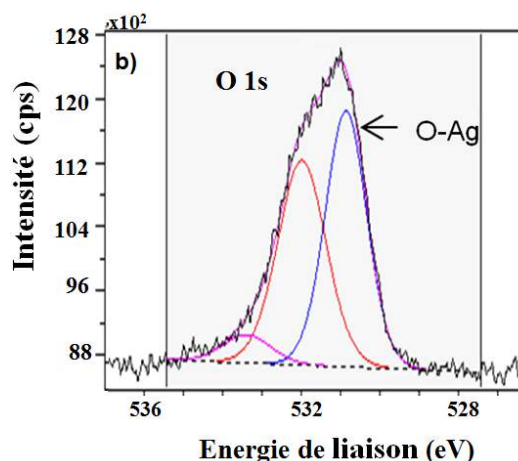


FIGURE 3.34 – Spectre XPS du pic O1s de l'oxygène obtenu sur un réseau de Ag NF déposés sur SiO_2 après 120 h d'exposition lumineuse.

Toutefois, comme la distinction entre AgO et Ag_2O ne peut être faite, seul le calcul des concentrations en l'une ou en l'autre de ces formes est possible. Ainsi, la fraction de l'argent total détecté en surface impliquée dans des liaisons avec l'oxygène est de $\sim 20\%$ dans le cas de AgO et de 40% dans le cas de Ag_2O . Le ratio entre la forme métallique et les formes oxydées dépend de la nature des oxydes formés. Ainsi, nous pouvons faire deux hypothèses, en considérant que seul AgO ou seul Ag_2O est formé, bien qu'un mélange des deux soit en réalité envisageable. Cela nous permettra de donner par déduction les quantités minimales et maximales de la forme Ag^0 présente en surface. Ainsi, comme la concentration d'oxyde varie de 20% à 40% de la quantité totale d'argent détectée en fonction de la formation soit uniquement de AgO ou de Ag_2O , la quantité d'argent métallique varie donc respectivement entre 67% et 47% de l'argent total détecté (Table 3.4).

Éléments	Ag^0 / AgO	$\text{Ag}^0 / \text{Ag}_2\text{O}$
% par rapport à l'argent total détecté	47 / 40	67 / 20

TABLE 3.4 – Quantification chimique des ratios Ag métal/oxydé, réalisée par analyse des pics XPS Ag 3d de l'argent, S2s du soufre et O1s de l'oxygène d'un réseau de Ag NF après 120 h d'exposition lumineuse.

Ainsi, même si le distinguo ne peut pas être fait sur les différentes formes des oxydes formés, l'extrême surface du réseau de Ag NF reste majoritairement formé d'argent sous sa forme élémentaire. Dans la littérature, des travaux rapportent qu'une exposition prolongée sous lumière UV à l'air entraîne la formation d'oxydes en surface de nanoparticules ou nanocubes d'Ag [220]. La cinétique de réaction dépend par ailleurs de la forme des nanostructures et de la présence d'agents stabilisants (PVP). D'autre part, les mécanismes de corrosion de l'argent (film continu) ont aussi été largement étudiés. Il a été montré qu'en présence d'ozone, la lumière UV accélère fortement les cinétiques d'oxydation de l'argent. En effet, la photodissociation de l'ozone ($\lambda < 310\text{ nm}$) génère des atomes d'oxygène très réactifs qui réagissent rapidement avec l'argent pour former Ag_2O [217, 221]. L'ozone est un polluant secondaire de l'air ambiant, qui se forme sous l'effet du rayonnement UV solaire par réaction chimique entre différents gaz précurseurs (NO_x , COV, CO). Même si

la concentration d'ozone dans l'atmosphère est très faible (30 ppb³), la gamme spectrale utilisée lors de ces essais de vieillissement (290 - 800 nm) pourrait favoriser sa dissociation et ainsi expliquer l'oxydation des Ag NF.

D'autre part, les analyses XPS réalisées lors de l'étude de l'influence du traitement A sur les Ag NF ont montré que la quantité de PVP avant et après traitement acide est identique (§ 3.1.1). Nous avons essayé de mesurer ce qu'il en était après exposition lumineuse prolongée (120 h). La Figure 3.35 présente les spectres XPS N1s de l'azote avant et après exposition lumineuse (120 h).

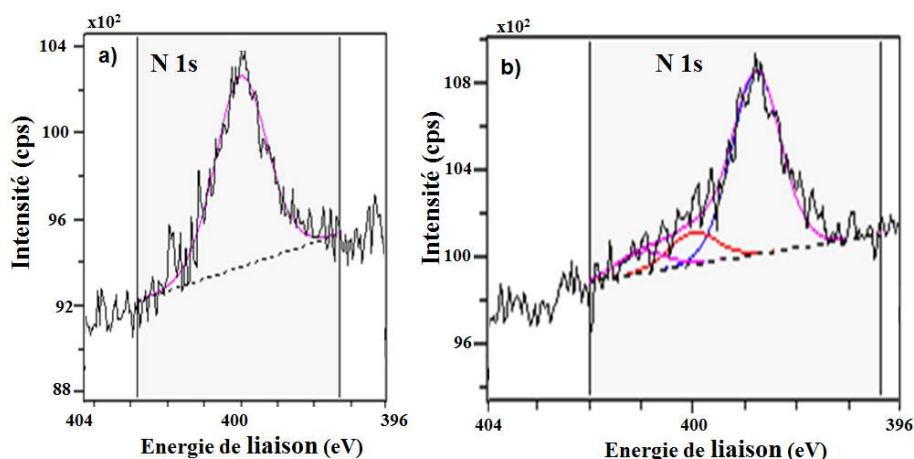


FIGURE 3.35 – Spectres XPS du pic N1s de l'azote obtenu sur un réseau de Ag NF déposés sur SiO₂ a) avant et b) après 120 h d'exposition lumineuse.

Il apparaît ici, qu'en plus de l'oxydation partielle de l'argent, l'irradiation lumineuse de l'échantillon durant 120 h induit la dégradation du PVP. En effet, après exposition, la signature du PVP est très difficilement identifiable sur les spectres C1s du carbone et O1s de l'oxygène. De plus, contrairement à l'échantillon non irradié, où l'analyse des formes chimiques du pic N1s de l'azote ne met en évidence qu'une seule forme chimique qui correspond aux fonctions amides N-C=O du PVP (400,0 eV), deux nouvelles contributions sont présentes après exposition (Figure 3.35 a) et b) respectivement).

En effet, après 120 h d'irradiation, les liaisons N-C=O du PVP ne sont détectées qu'en faible proportion (13 % de l'azote total détecté contre 100 % initialement). L'apparition des deux formes chimiques (énergies de liaison de 398,8 eV et 401,0 eV), correspondant respectivement aux liaisons N-C (majoritaire - 78 % de l'azote total) et N(CO)₂ (en traces - 9 % de l'azote total) est supposée provenir de la décomposition du PVP.

La caractérisation XPS d'un autre dépôt dense de Ag NF sur SiO₂, exposé durant seulement 20 h, révèle la présence uniquement d'argent métallique Ag⁰ en extrême surface (pas d'épaule sur le spectre Auger ou de liaisons O-Ag sur le pic O1s de l'oxygène). De la même façon, l'étude du pic N1s de l'azote montre que le PVP n'est qu'en partie dégradé. Comme reporté dans la Table 3.5, les liaisons N-C=O du PVP ne correspondent plus qu'à 66 % de l'azote total détecté contre 100 % initialement, ce qui reste bien supérieur à la mesure après 120 h d'exposition (13 %).

3. Données obtenues sur le site du gouvernement français : <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/226/pollution-lair-lozone-france.html>

Temps d'exposition	0	20 h	120 h
% de N impliqué dans les liaisons N-C=O par rapport à l'azote total détecté	100	66	13

TABLE 3.5 – Fraction de liaisons N-C=O caractéristiques du PVP par rapport à la quantité totales d'azote détecté déterminée par analyse du pic N1s de l'azote en surface d'un réseau de Ag NF traités A initialement et après 20 h et 120 h d'exposition lumineuse.

Nous avons étudié la morphologie des nanofils des échantillons XPS après irradiation (Figure 3.36). L'observation MEB des échantillons XPS corrobore les résultats obtenus. Après 20 h d'irradiation lumineuse, la surface des Ag NF ne semble pas modifiée alors qu'après 120 h la surface des nanofils est rugueuse et de nombreuses nanoparticules sont présentes le long des nanostructures (Figure 3.36), ce qui est cohérent avec les observations faites sur substrat PEN.

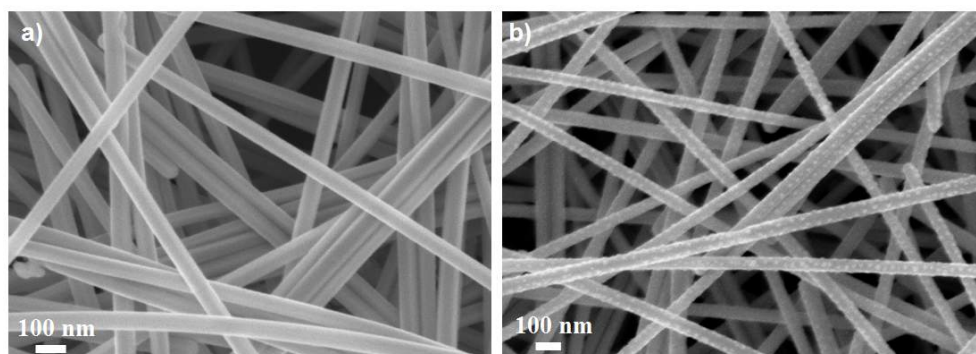


FIGURE 3.36 – Clichés MEB des dépôts denses de Ag NF sur SiO_2 utilisés pour la caractérisation XPS après a) 20 h et b) 120 h d'exposition lumineuse.

La dégradation du PVP démontrée par les analyses XPS peut donc expliquer la diminution de la résistance carrée après irradiation. Nous avons vu lors de l'étude de l'influence du traitement acide, que le traitement B (immersion dans un bain de HNO_3) d'une électrode réalisée à partir d'une solution de Ag NF déjà traitée A améliore encore légèrement ses performances électriques (§ 3.1.1). Ainsi, l'exposition prolongée de l'électrode sous la lampe de l'enceinte de vieillissement (gamme spectrale 290 - 800 nm) cause la dégradation de résidus de matière organique (PVP), améliorant de ce fait la conductivité du réseau de Ag NF. L'oxydation sous contrainte lumineuse (rayonnement UV) des polymères conduisant à leur dégradation est une caractéristique bien connue de ce type de matériaux [222].

Par ailleurs, même si la présence d'oxydes a été démontrée après 120 h d'irradiation lumineuse, la majorité de l'extrême surface sondée (10 nm) reste sous la forme d'argent métallique. Ceci explique pourquoi malgré leur forte résistivité électrique [204], la formation d'oxydes n'affecte pas la résistance carrée de l'électrode à Ag NF.

Ces résultats restent encourageants puisque la résistance carrée du réseau n'est pas détériorée mais au contraire améliorée après 120 h d'exposition lumineuse forcée, ce qui correspond à près de 48 jours dans des conditions d'irradiation naturelles. De plus, il est important de garder à l'esprit que l'éclairement solaire n'est pas en permanence égal à

celui d'un 15 Août à midi, ce qui signifie que des phénomènes de relaxation peuvent avoir lieu durant les parties du jour non irradiées.

Cette étude montre l'existence d'interactions entre la lumière extérieure et le réseau de Ag NF. Ce sont très probablement les rayons UV qui sont à l'origine des phénomènes observés (formation d'ozone oxydant, dégradation du polymère PVP). Ainsi, comme il a été vu que dans ces conditions particulières la conductivité électrique du réseau est légèrement améliorée, l'utilisation des électrodes à Ag NF en intérieur (lumière UV filtrée) ou dans des dispositifs comportant d'autres couches protectrices, ne devrait pas dégrader leurs performances. Il serait toutefois intéressant de réaliser un suivi à long terme identique à celui présenté dans le chapitre précédent (§ 2.2.2.3), mais en stockant cette fois-ci les électrodes non pas dans un tiroir à l'abri de la lumière mais exposées à différents environnements lumineux.

Il était important d'étudier la stabilité des réseaux de Ag NF en présence de contraintes environnementales auxquelles ils pourront être confrontés lors de leur future intégration dans des systèmes fonctionnels. Face aux quatre conditions de test soumises (enceinte climatique, gaz H_2S , contact avec le PEDOT:PSS et exposition lumineuse), les électrodes à Ag NF se sont montrées relativement stables, leurs propriétés de conduction électriques ne sont dégradées qu'au contact prolongé (23 mois) avec le PEDOT:PSS. Le rôle premier de ces électrodes étant de conduire l'électricité, il apparaît indispensable de mesurer leur stabilité en fonctionnement.

3.4.2 Contrainte électrique : suivi du vieillissement sous stress électrique

Ces électrodes vont dans leur utilisation future être intégrées dans des dispositifs sous sollicitation électrique. De ce fait, l'étude de leur comportement sous stress électrique prend toute son importance. En effet, contrairement à une couche continue où le courant électrique est réparti sur toute la surface sollicitée, dans le cas d'un réseau percolant de nanofils, seuls ces derniers permettent le transport des charges électriques. Ainsi, les densités de courant à l'échelle du nanofil sont plus importantes et peuvent causer une défaillance prématurée de l'électrode à nanofils. Nous supposons que de nombreux paramètres peuvent avoir une influence sur la tenue électrique des électrodes à Ag NF (densité de nanofils, géométrie des électrodes, nature du substrat, type de sollicitation (courant/tension), contact avec un autre matériau, etc.). Simuler au mieux les conditions de fonctionnement d'un dispositif est donc complexe, d'autant plus dans le cas d'un empilement de plusieurs couches.

Ainsi, dans une première approche, nous avons cherché à estimer le courant maximal supporté par les réseaux de Ag NF (traités A) déposés sur PEN. Pour ce faire, des contacts Ti/Au (5/30 nm) sont déposés sur le substrat PEN avant dépôt de la solution de Ag NF (traités A). L'électrode est une bande de $0,5 \times 0,2 \text{ cm}^2$ (photographie en Figure 3.37. Dans le but d'étudier l'effet de la densité de réseau sur la tenue des électrodes, trois densités de Ag NF différentes ont été choisies ($T(550) = 78 \%$, 85% et 91% soit respectivement $R = 60$, 145 et 350Ω). La Figure 3.37 représente l'évolution de l'intensité du courant électrique parcouru dans ces réseaux de Ag NF, en fonction de la tension appliquée.

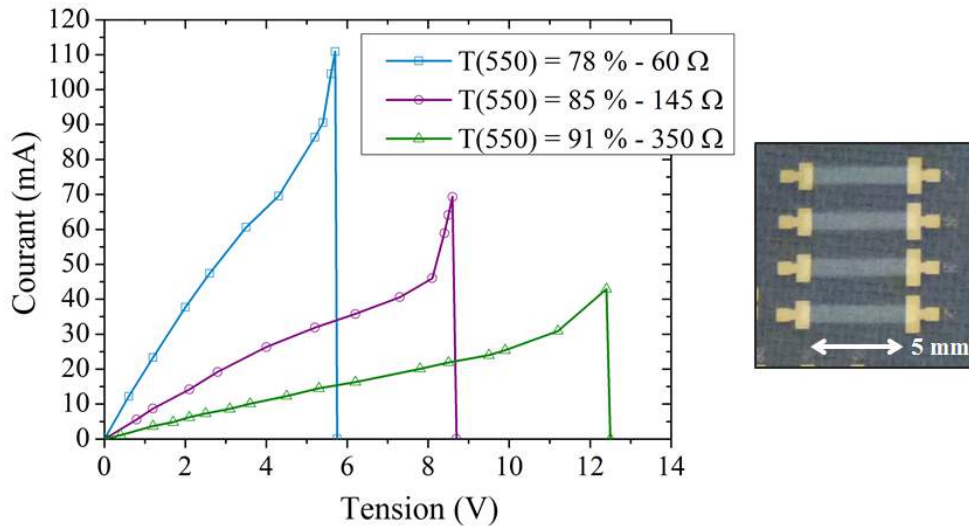


FIGURE 3.37 – À gauche : courbes $I(V)$ pour différentes densités de réseaux de Ag NF sur PEN. À droite : photographie des électrodes à Ag NF sur PEN avec reprises de contact en Au.

Il ressort de cette étude que le courant maximal supporté est effectivement dépendant de la densité de nanofils en surface. Typiquement pour des électrodes à $T(550) = 78\%$, 85% et 91% , les courants maximaux mesurés avant la perte de conductivité sont respectivement de 111 mA, 70 mA et 43 mA (tensions maximales respectivement de 5,7 V ; 8,6 V et 12,4 V). La meilleure tenue en intensité des réseaux les plus denses peut s'expliquer simplement. En effet, à courant équivalent, chaque nanofil des réseaux les plus denses sera exposé à des niveaux de courant plus bas par rapport aux fils des réseaux les moins denses (répartition de la même quantité de charges électriques sur les réseaux de densités différentes). Il reste toutefois difficile d'estimer les densités de courant par fil sans étude approfondie de la quantité de nanofils participant électriquement à la percolation du réseau. Des niveaux de courant équivalents seront atteints pour des voltages plus faibles dans le cas d'un réseau dense, donc moins résistif ($U=RI$).

Par ailleurs, la puissance dissipée par effet Joule dans une résistance est définie comme $P_{Joule} = R I^2$. Ainsi, si le courant atteint des valeurs plus élevées à tension donnée pour les réseaux de Ag NF les plus denses (R faible), alors il en sera de même pour la puissance dissipée par effet Joule. Comme cette dernière est évacuée sous forme de chaleur, cela suppose que, à tension donnée, de plus hautes températures sont aussi atteintes pour les électrodes les plus denses. Cette remarque est en accord avec la littérature, l'équipe de Suh, en appliquant 5 V aux bornes d'électrodes à Ag NF, mesure une température de 90 °C pour un réseau initialement de 8 Ω/□, contre 25 °C dans le cas d'un réseau plus résistif (100 Ω/□) [132]. Ces premières mesures nous ont permis de mettre en évidence que les niveaux de courant supportés par nos électrodes sont tout à fait compatibles avec ceux mis en jeu dans les dispositifs (ex : modules OPV (§ 4.3.1) : 29,7 mA ; OPD (§ 4.3.2) : 31,4 μA).

Visuellement, l'apparence d'une zone cloquée sur tous les échantillons après sollicitation électrique suggère que le substrat PEN est fortement dégradé, ce qui a également été

mis en évidence par observation MEB (Figure 3.38 a)).

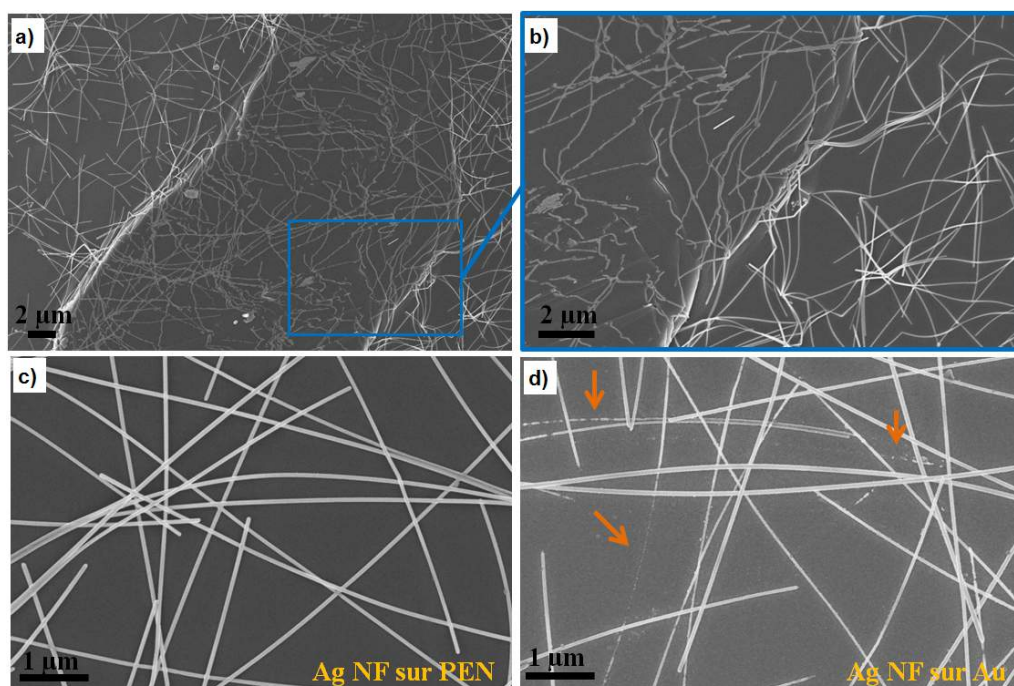


FIGURE 3.38 – Clichés MEB d'un réseau de Ag NF sur PEN ($T(550) = 85\%$) après avoir atteint 8,6 V a) et b) zone dégradée sur le PEN ; c) Ag NF déposés sur PEN ; d) sur la reprise de contact en Au.

Les nanofils se situant dans cette brèche sont sectionnés et intégralement absorbés par le substrat PEN (cliché MEB b)). Ces observations sont la conséquence d'une élévation locale importante de la température par effet Joule (T_g du PEN = $155\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ce phénomène étant observé sur toute la largeur de l'électrode, cela explique donc la perte de conductivité électrique de cette dernière. Lors des essais thermiques destinés à la compréhension du rôle du traitement HNO_3 , nous avons aussi observé de façon similaire l'intégration des Ag NF dans la matrice polymère après une montée en température jusqu'à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (§ 3.1.1).

Il est important de remarquer que les nanofils sur PEN, en dehors de cette brèche, ne présentent aucun signe de dégradation (Figure 3.38 c)). Par contre, parmi ceux déposés sur les reprises de contacts en Au (cliché d)), certains révèlent un stade de dégradation très avancé (signalé par les flèches orange). Les mêmes observations ont été réalisées quelle que soit la densité du réseau. Le matériau sur lequel repose le réseau de Ag NF a donc une influence directe sur l'évolution morphologique des nanofils. Cela est probablement dû à une élévation de la température par effet Joule localisée sur la reprise de contact en Au trop peu conductrice par rapport au réseau de nanofils (couche de 30 nm). Le choix de l'utilisation des reprises de contact en Au s'est fait après de nombreux essais manquant de reproductibilité avec une mesure directe sur le réseau. De plus, suite à la mise en évidence d'un vieillissement prématuré du réseau de Ag NF au contact de la laque d'argent (§ 3.4.1.1), nous avons préféré éviter son utilisation.

Ainsi, il ressort de ces observations MEB que la perte de la conductivité électrique de l'électrode est due à la dégradation du PEN, coupant le réseau. Hors de cette zone les nanofils restent intacts. Afin de mieux comprendre l'origine précise de ces phénomènes, il serait intéressant de pouvoir mesurer précisément la température très localement au cours de ces essais. Ces études sont très complexes, la modélisation des chemins de percolation

électriquement actifs du réseau de Ag NF pourrait permettre de mieux appréhender les phénomènes observés.

Nous avons vu en début de ce chapitre que la création d'un matériau hybride Ag NF-NP d'oxydes ou polymère peut présenter de nombreux avantages (adhésion, rugosité, modulation du travail de sortie). Ainsi, dans l'optique d'améliorer la capacité à résister en intensité (I_{\max}) des électrodes à Ag NF sous stress électrique, notamment en facilitant la dissipation thermique, le même dépôt de NP de ZnO ou de PEDOT:PSS a été effectué sur le réseau de Ag NF. Ces deux matériaux présentent des conductivités thermiques 10 à 100 fois supérieures à celle de l'air (respectivement de 2 W/m.K et 0,2 W/m.K contre 0,03 W/m.K pour l'air). Leur présence pourrait limiter la formation de points de chauffe localisés. La Figure 3.39 présente le courant maximal supportable par les composites Ag NF-NP de ZnO et Ag NF-PEDOT:PSS réalisés par rapport au réseau seul de Ag NF, et ce pour trois densités de réseaux.

À densité de réseau donnée, il apparaît que le courant maximal est légèrement supérieur après dépôt d'une couche de PEDOT:PSS sur le réseau de Ag NF. Cette même tendance est observée pour chaque densité de réseau ($T(550) = 78; 85$ et 91%). Toutefois, la diminution de la résistance initiale induite par la présence du polymère conducteur peut facilement expliquer ce résultat. Le dépôt de NP de ZnO ne semble pour sa part pas avoir d'influence sur les quantités maximales de charges électriques transportables, à priori nous n'observons pas de meilleure gestion de la thermique. Ainsi, contrairement à ce que nous espérons, la réalisation de matériaux composites ne permet pas d'avoir une amélioration marquée de la tenue en intensité des réseaux de Ag NF.

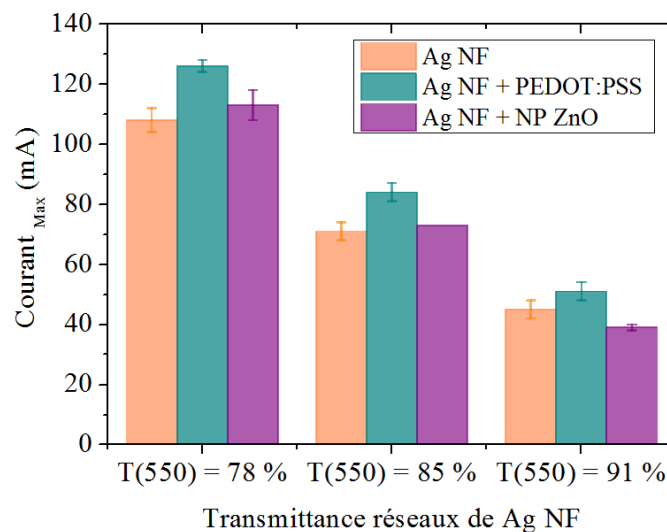


FIGURE 3.39 – Influence d'un dépôt de NP de ZnO ou de PEDOT:PSS sur un réseau de Ag NF (traités A) sur le courant maximal admis mesuré, pour différentes densités de réseau de Ag NF.

L'observation au MEB de ces échantillons révèle, comme dans le cas du réseau de Ag NF seuls, la présence d'une fracture des couches liée à la dégradation localisée du PEN et couvrant toute la largeur de l'électrode. Que ce soit après dépôt de NP de ZnO (Figure 3.40 a)) ou de PEDOT:PSS (Figure 3.40 b)), la cause de la perte des propriétés de conduction électrique est donc toujours la dégradation par échauffement thermique du substrat PEN et non pas celle du réseau de Ag NF. Pour preuve, l'observation des nanofils

déposés sur les reprises de contact en or montre que les nanostructures ne présentent que quelques rares signes de rupture (signalés par les flèches orange sur les clichés b) et d)).

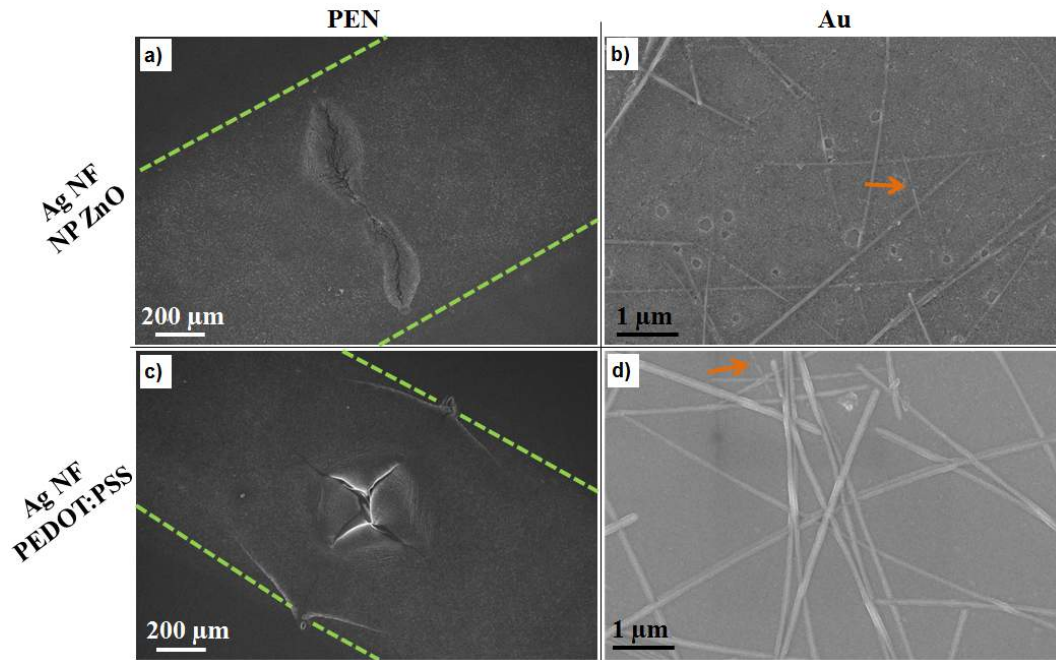


FIGURE 3.40 – Clichés MEB d'un réseau de Ag NF sur PEN ($T(550) = 85\%$) recouvert a) et b) de NP de ZnO ; c) et d) de PEDOT:PSS après perte des propriétés de conductivité. a) et c) : fracture du PEN ; b) et d) : reprise de contact en or. Flèches orange : coupure des Ag NF ; pointillés verts : délimitations de la largeur de l'électrode.

Peu de publications rapportent l'étude des courant/tension maximums applicables aux réseaux de Ag NF. Il a été démontré par l'équipe de Park que les propriétés de conduction électrique d'une bande de Ag NF ($50 \times 10 \mu\text{m}^2$) sont perdues à environ 1 mA (2,5 V). La réalisation d'un matériau hybride graphène - Ag NF a permis de considérablement augmenter le courant maximal du réseau seul de Ag NF ($I_{\text{max}} = 70 \text{ mA}$ ($V_{\text{max}} = 25 \text{ V}$)) [33]. Il est délicat de se comparer à ces travaux puisque de nombreux paramètres diffèrent (géométries des électrodes, type de substrat, résistance initiale, etc.). Comme les observations morphologiques de leurs réseaux de Ag NF après stress électrique ne sont par ailleurs pas présentées, nous ne pouvons pas savoir la cause de la perte de conductivité dans leur cas (dégradation du substrat, des nanofils localisés ou non sur les reprises de contact). De plus, il a été montré dans le cas d'une étude sur les réseaux de Cu NF, que la rampe de tension appliquée a une importance notable sur le courant maximal mesuré. Par exemple, un réseau de Cu NF ($40 \Omega/\square$) perd toute conductivité pour une tension de 5 V ($350 \text{ mA}/\text{cm}^2$) lorsque la rampe de tension est de 9 mV/s. Une rampe plus rapide (1,57 V/s) ne laisse pas le temps aux nanofils de s'échauffer et de fondre par effet Joule, ce qui permet d'atteindre des tensions de rupture plus élevées (9 V - $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$) [26]. Dans notre cas, une rampe intermédiaire a été utilisée (0,2 V/s) ce qui laisse supposer des courant/tension maximaux supportables différents en cas de modification de ce paramètre.

La comparaison des différents résultats reste donc très délicate. Néanmoins cela a montré que les niveaux de courant supportés sont loin d'être négligeables et que la dégradation des électrodes provient de la tenue en température du substrat. Il apparaît donc à la suite

de ces travaux que l'élément limitant n'est pas le réseau de Ag NF mais le substrat. Il serait intéressant d'effectuer les mêmes études en déposant les Ag NF sur différents types de matériaux et avec des géométries variées. Les tensions maximales mesurées restent par ailleurs nettement supérieures à celles utilisées dans la plupart des dispositifs (cellules solaire, OLED, etc.). Ainsi, même si ces résultats sont encourageants, il est primordial d'étudier la stabilité des propriétés de conduction électrique des réseaux de Ag NF lors d'une sollicitation continue plus proche des conditions d'intégration.

Pour ce faire, des électrodes réalisées avec des reprises de contact en or sont toujours utilisées. Dans le cas d'une étude de stabilité, l'objectif est de choisir une tension appliquée représentative de leur utilisation en dispositif (1 - 2 V). Toutefois, dans l'optique de dégager des grandes tendances en conservant des temps de manipulation raisonnables pour ces manipulations de fin de thèse, nous avons volontairement choisi d'appliquer une tension intermédiaire, à savoir 4 V. La Figure 3.41 représente l'évolution de la résistance d'un réseau de Ag NF ($T(550) = 78\%$; $R_i = 63\ \Omega$) en fonction du temps, lors de l'application continue de 4 V. Comme nous avons supposé dans ce manuscrit que le PEDOT:PSS peut potentiellement jouer entre autre un rôle de relai électrique (§ 3.1.3), le suivi de la résistance au cours du temps du composite Ag NF- PEDOT:PSS a également été réalisé.

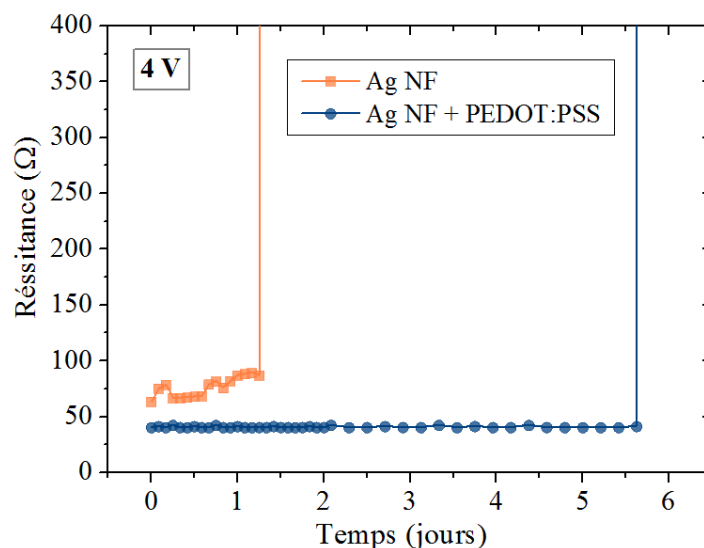


FIGURE 3.41 – Évolution de la résistance d'un réseau de Ag NF seul ou recouvert d'une couche de PEDOT:PSS (50 nm) au cours du temps lors de l'application en continu d'une tension de 4 V.

Sur le graphique de la Figure 3.41, il apparaît que les propriétés de conduction électrique du réseau de Ag NF seul, soumis à une tension continue de 4 V, sont perdues après 1 jour et demi (courbe orange). Il est important de remarquer que la perte de la conductivité ne se fait pas instantanément, la résistance augmente progressivement et la courbe représentant l'évolution de la résistance au cours du temps est bruitée. Lorsqu'une fine couche (50 nm) de PEDOT:PSS est déposée sur le réseau de Ag NF un comportement très différent est observé (courbe bleue). En effet, tout d'abord, le composite conserve ses propriétés de conduction électrique beaucoup plus longtemps (durant près de 6 jours contre 1,5 jours pour les Ag NF seuls à densité de réseau équivalente). De plus, la résistance reste très stable durant tout le test jusqu'à une augmentation brutale. Le PEDOT:PSS,

en plus de diminuer légèrement la résistance initiale de l'électrode ($40\ \Omega$ contre $63\ \Omega$ pour le réseau de Ag NF seul), tient certainement effectivement lieu de relai électrique. En effet, en étant conducteur, la présence de ce polymère permet probablement de créer des ponts électriques entre les nanofils, ainsi, si certaines nanostructures sont dégradées localement du fait de l'élévation de la température, le réseau restera tout de même percolant électriquement (la répartition de la résistance électrique peut aussi limiter l'échauffement). Toutefois, à partir d'un certain seuil, le PEDOT:PSS ne suffit plus à conserver la liaison électrique ce qui cause la perte générale de la conductivité du composite. La résistance tend à la fin de l'essai vers celle du PEDOT:PSS seul (10^6 - $10^7\ \Omega$) dans le cas du composite contre $10^{11}\ \Omega$ dans le cas des Ag NF seuls.

Afin de comprendre les mécanismes de dégradation, ces deux échantillons ont été observés au MEB (Figure 3.42). Contrairement à l'étude précédente des courants maximaux supportés, la dégradation du PEN n'est pas visible. Par contre, des phénomènes différents sont aussi observés pour un stress continu lorsque les nanofils sont déposés sur les reprises de contact en or ou sur le PEN.

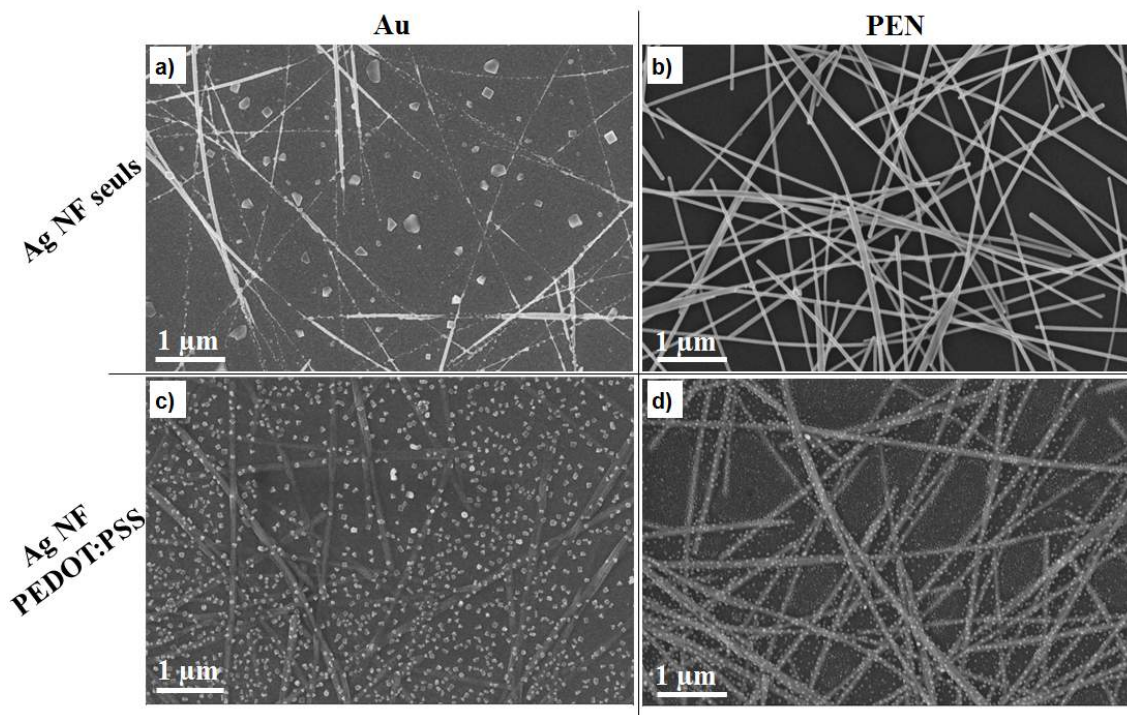


FIGURE 3.42 – Clichés MEB d'un réseau de Ag NF ($T(550) = 78\%$) a) et b) seuls ; c) et d) recouvert de PEDOT:PSS après perte des propriétés de conduction électrique suite à l'application continue de 4 V. a) et c) : sur les reprises de contact or ; b) et d) au centre de l'électrode sur PEN.

En effet, le cliché MEB a) de la Figure 3.42 montre qu'après 1 jour et demi sous une tension de 4 V, la plupart des nanofils déposés sur les reprises de contact en Au sont rompus et des nanoparticules carrées ou triangulaires sont visibles. Sous l'effet du courant (et de la température) l'argent migre donc pour venir former des nanostructures présentant une cristallinité particulière. Ces observations sont très différentes de celles faites lors de la recherche des courants maximaux (Figure 3.38 d)). L'effet simultané du temps et du courant à travers l'application d'une sollicitation continue est donc clairement mis en évidence ici. Par ailleurs, au centre de l'électrode (Figure 3.42 b)), sur PEN, les

Ag NF sont intacts et cette fois-ci similaires à ceux également situés sur PEN (en dehors de la brèche) observés après avoir atteint le courant maximal supporté (Figure 3.38 c)). Ces observations révèlent que la perte des propriétés de conduction est ici causée par la dégradation des nanofils localisés sur les reprises de contact en or et non de l'intégralité du réseau ou du substrat, ce qui confirme la problématique liée à la façon d'injecter/mesurer le courant soulevée précédemment (élévation de la température de l'or durant le test).

Lorsque le PEDOT:PSS recouvre le réseau de Ag NF, les observations sont très différentes de celles du réseau de Ag NF seul (Figure 3.42 c) et d)). En effet, des nanoparticules sont également visibles mais s'avèrent de plus petites dimensions et réparties quasiment uniformément dans le cas du dépôt sur Au (cliché c)) ou plus localisées autour des nanofils dans le cas où ces derniers sont déposés sur PEN (cliché d)). Les mécanismes de migration de l'argent semblent donc ici aussi différents selon le matériau sur lequel repose le réseau de Ag NF. La présence de PEDOT:PSS semble homogénéiser les phénomènes de dégradation du réseau de Ag NF puisque même le centre de l'électrode est atteint. Ces observations vont dans le même sens que les résultats électriques obtenus, et semble corroborer notre hypothèse concernant le rôle de relai électrique du polymère conducteur.

Dans la littérature, il a été montré qu'en appliquant 0,15 A à une électrode à Ag NF de $12 \Omega/\square$ ($T(550) = 91 \%$), la conductivité électrique de cette dernière est perdue après 17 jours. Ceci est nettement supérieur à ce que nous observons ici, toutefois, dans leur cas, le réseau subit un recuit de 10 min à 200 °C dans le but d'entraîner la fusion des contacts entre nanofils. De plus, les reprises de contact, contrairement à nous, sont faites de scotch de cuivre déposé par-dessus le réseau de Ag NF, ce qui, nous l'avons vu, peut aussi jouer un rôle très important. Enfin la géométrie de l'électrode est aussi différente. Ceci suggère donc que de nombreux paramètres peuvent avoir une influence notable sur la stabilité des électrodes à Ag NF.

Ainsi plusieurs conclusions ressortent de notre étude préliminaire de la stabilité des électrodes à Ag NF sous stress électrique. Tout d'abord, comme observé au centre de l'électrode (sur PEN), il apparaît que nos nanofils sont stables puisqu'ils ne sont ni affectés par les essais de recherche de courant maximal supporté, ni par un stress électrique continu (4 V). Les gammes de courant s'avèrent par ailleurs compatibles avec les intégrations visées (électroniques organiques). Toutefois ces premiers essais révèlent une dégradation dans le temps relativement rapide des Ag NF situés sur les reprises de contact en Au (échauffement), ce qui cause la perte de la conduction électrique de l'électrode. Nous soulevons là une vraie problématique et une attention particulière devra donc être portée au choix de la méthode d'injection/mesure du courant lors de l'intégration des électrodes en dispositif. Néanmoins, nous avons montré que le dépôt d'une couche de PEDOT:PSS permet d'améliorer significativement la stabilité des électrodes sous sollicitation électrique continue, ce qui montre que des solutions restent possibles. Enfin, il est important de considérer les propriétés du substrat sur lequel est déposé le réseau de Ag NF puisque nous avons vu que le PEN peut localement être dégradé lors de l'élévation de température des nanofils par effet Joule.

Une étude approfondie est donc indispensable afin de mieux appréhender les phénomènes complexes se produisant et ainsi estimer l'influence des nombreux paramètres impliqués (caractéristiques des Ag NF (source, cristallinité, dimensions), densité de réseaux, post-traitement, nature du substrat, reprises de contact, vitesse de sollicitation, niveaux de courant/tension appliqués, etc.).

3.5 Conclusion du Chapitre 3

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps tenté d'apporter une explication quant aux mécanismes d'action du traitement HNO_3 (traitement A) réalisé sur nos solutions de Ag NF. En effet, ce traitement est systématiquement effectué sur nos solutions de Ag NF brutes avant dépôt et permet d'obtenir des performances électro-optiques homogènes, quelles que soient les propriétés initiales en sortie de synthèse. Il était donc important de chercher à comprendre son mécanisme d'action. Ainsi, en croisant les caractérisations XPS et thermiques, l'hypothèse la plus probable à nos yeux est la déstabilisation de la couche couvrante de PVP qui limite la conductivité électrique des électrodes. Ceci explique donc pourquoi nos électrodes à Ag NF démontrent des performances égales à celles rapportées dans la littérature mais sans avoir recours à des post-traitements énergivores (haute température, plasma oxydant, etc.) qui peuvent s'avérer néfastes lors de la réalisation de certains dispositifs multicouches.

Cependant, il est apparu que même si les électrodes présentent de très hauts niveaux de transparence et de conductivité électrique après notre traitement A, plusieurs paramètres freinent encore leur intégration dans les dispositifs fonctionnels. Nous avons cherché dans ce chapitre à apporter des solutions face à chacun des verrous technologiques identifiés. Nous avons axé nos recherches en gardant toujours à l'esprit la compatibilité des solutions envisagées avec la réalisation de dispositifs fonctionnels flexibles, grande surface et très souvent constitués de matériaux organiques. Ainsi, nous nous sommes concentrés sur l'optimisation des cinq paramètres suivants :

- 1) les étapes de post-traitements nécessaires à l'amélioration des propriétés de conduction du réseau de Ag NF (souvent peu compatibles avec l'optoélectronique organique) ;
- 2) la rugosité importante du réseau de Ag NF ;
- 3) l'absence d'adhésion des nanostructures sur le substrat ;
- 4) la modulation du travail de sortie des électrodes ;
- 5) la stabilité des électrodes sous contraintes environnementales et électriques.

Dans certain cas, un niveau de conduction électrique très élevé peut être recherché. Nous avons donc montré qu'en appliquant différents post-traitements, une diminution de la résistance carrée des réseaux de Ag NF reste encore possible après le traitement A. En effet, grâce à la réalisation du traitement B (immersion dans un bain de HNO_3), d'une étape de compression ou d'un dépôt d'une fine couche de polymère conducteur (PEDOT:PSS), la résistance carrée peut être encore diminuée en moyenne de - 30 %, - 60 % et - 60 % respectivement. Ainsi, en fonction des performances recherchées, mais aussi selon le procédé de fabrication du dispositif d'intégration, l'un de ces trois post-traitements peu énergivores peut être effectué sur l'électrode traitée A.

D'autre part, il s'est avéré que les études menées dans le but de diminuer la rugosité du réseau de Ag NF ont aussi conduit à l'amélioration des propriétés d'adhésion des nanofils sur le substrat. Quelles que soient les solutions envisagées (compression mécanique, dépôt de NP de ZnO ou de polymères filmogènes), la rugosité RMS du réseau de Ag NF est légèrement abaissée (de 36 nm initialement à ~ 20 nm en moyenne (NP de ZnO, PEDOT:PSS, compression) et jusqu'à 6 nm (PS)). La conductivité électrique est quant à elle conservée après réalisation du test de pelage. Toutefois, ces méthodes ne permettent

pas d'éviter les risques de courts-circuits liés de la présence de sous-produits volumineux pour les solutions n'ayant pas subi la double décantation (§ 2.2.1.2).

La réalisation de matériaux composites est une voie qui semble nettement se démarquer. En effet, l'utilisation de deux matériaux de natures différentes permet aussi de pouvoir moduler à façon le travail de sortie des électrodes à Ag NF. Nous avons pu démontrer une variation de - 0,8 à + 0,2 eV du Wf par rapport à celui du réseau de Ag NF seul grâce au dépôt de nanoparticules d'oxydes ou de polymères. Les matériaux composites créés peuvent donc tenir lieu à la fois d'électrodes et de couches tampons pour s'adapter au mieux aux niveaux énergétiques de diverses couches actives.

Par ailleurs, comme la réalisation d'électrodes transparentes à base de Ag NF est assez récente, les études concernant leur stabilité dans des environnements variés sont peu nombreuses. Les essais de vieillissements accélérés réalisés ici ont permis de montrer que nos électrodes à base de Ag NF sont relativement stables dans les environnements étudiés. En effet, que ce soit après quatre mois de stockage à 38 °C et 90 % d'humidité relative, 8 h d'exposition sous un flux de 50 ppm de H₂S ou encore 120 h d'exposition continue sous un éclairage énergétique de 620 W/m² (soit 48 jours d'irradiation solaire naturelle), la résistance carrée des électrodes n'est pas dégradée mais au contraire parfois améliorée (jusqu'à - 30 % en moyenne pour le stress lumineux). Nous avons toutefois observé des changements morphologiques des Ag NF attribués notamment à la formation de Ag₂S ou d'oxydes d'argent. Même si ces formes chimiques de l'argent sont très peu conductrices par rapport à l'argent métallique, leur quantité en surface reste suffisamment faible pour ne pas affecter les propriétés de conduction des électrodes à Ag NF. Néanmoins, dans certains cas, la conductivité électrique du réseau de Ag NF se dégrade dans le temps. Typiquement, après quatre mois dans une enceinte climatique à 60 °C et 90 % d'HR, la résistance carrée du réseau augmente de 80 % en moyenne. Parallèlement, lors du contact avec le PEDOT:PSS, il apparaît que la résistance carrée augmente de 260 % après deux ans alors qu'elle ne l'est que de 80 % pour le réseau de Ag NF seuls (valeurs moyennes calculées sur 5 échantillons présentant des densités de réseaux similaires dans les deux cas).

Ces résultats révèlent que les réseaux Ag NF présentent de façon générale une stabilité intrinsèque satisfaisante. En effet, il est important de préciser que quelles que soient les contraintes environnementales étudiées, les électrodes sont toujours fonctionnelles après tests ($R_{\square} < 100 \Omega/\square$).

Enfin, les quelques essais de vieillissement des électrodes en fonctionnement laissent entendre une détérioration rapide des propriétés de conduction électrique des électrodes Ag NF. Nous avons identifié la tenue thermique du substrat et les interfaces Ag NF - reprises de contact en Au comme étant les éléments limitants. Ainsi, un travail important sera probablement nécessaire pour parvenir à résoudre ce problème soulevé ici. Néanmoins, il semblerait qu'une fois de plus le recours à la réalisation de matériaux hybrides puisse permettre de nettement améliorer la stabilité électrique des électrodes. Ces essais manquent par ailleurs de reproductibilité, des études complémentaires sont donc à prévoir pour mieux appréhender toute la complexité de ce sujet, crucial pour l'avenir des Ag NF.

Nous apportons avec ces travaux des informations concernant les facteurs de dégradation qui nécessiteraient une étude approfondie. Ces premiers essais sont donc dans l'ensemble très encourageants mais les nanofils semblent toutefois sensibles à certains en-

vironnements. Ce type d'essais de vieillissement accéléré couplé aux essais de stabilité naturelle pourrait permettre d'établir par la suite des facteurs d'accélération du vieillissement des électrodes et ainsi l'établir des modèles prédictifs. Ce travail est très complexe car les cinétiques et mécanismes de vieillissement varient en fonction de nombreux paramètres (cristallinité des nanostructures, densité de nanofils d'argent, résidus de matière organique, température/humidité relative, substrat, etc.). Il serait donc intéressant de croiser les différents paramètres entre eux pour une étude plus approfondie. Anticiper la stabilité des électrodes lors de leurs futures intégrations dans des dispositifs fonctionnels est d'autant plus délicate.

Pour finir, nous avons vu que ce sont souvent les mêmes solutions qui permettent de contourner les verrous technologiques identifiés. La réalisation de matériaux hybrides semble donc être la clé du succès de l'intégration des électrodes à Ag NF dans les dispositifs fonctionnels. De plus, que ce soient les NP de ZnO ou le PEDOT:PSS, ces deux matériaux font déjà partie de certains dispositifs (notamment les cellules solaires organiques), ces résultats sont donc encourageants.

Compte tenu de leurs excellentes propriétés optoélectroniques et grâce aux solutions apportées pour pallier certains facteurs pouvant s'avérer limitants, les réseaux de Ag NF présentent toutes les caractéristiques requises pour tenir lieu d'électrodes dans des dispositifs fonctionnels. Le chapitre suivant s'attache donc à présenter les différentes applications élaborées intégrant nos électrodes à Ag NF, ceci dans le but de confirmer le potentiel des nanofils d'argent en tant que remplaçants de l'ITO.

Chapitre 4

Vers l'intégration dans des dispositifs fonctionnels

Aussi encourageantes que soient les performances optoélectroniques des réseaux de nanofils de cuivre ou d'argent, le seul juge de paix reste leur intégration dans des dispositifs fonctionnels. Ainsi, en s'appuyant sur nos compétences et avec la collaboration d'autres laboratoires, différents systèmes ont été réalisés, reposant soit uniquement sur le dépôt de nanofils, comme les capteurs capacitifs ou les films chauffants, soit sur un empilement de multiples couches, comme les cellules solaires et les photodétecteurs organiques.

4.1 Films chauffants transparents

Les films chauffants transparents sont largement utilisés dans les technologies telles que l'aviation, les écrans LCD, le dégivrage/désembuage de fenêtres, etc. Les nanofils métalliques en étant à la fois de bons conducteurs électriques et thermiques semblent donc être des candidats tout désignés (§ 1.3.3.4).

Pour étudier les propriétés thermiques de dépôts de nanofils d'argent, une tension est appliquée aux bornes de l'électrode et l'élévation de température induite est mesurée en fonction du temps. Deux bandes de laque d'argent sont déposées sur les bords de l'échantillon pour faciliter les contacts, la température est elle mesurée grâce à une sonde PT100 RTD. Le montage du système permettant de mesurer et d'enregistrer les variations de conductivité électrique/température a été effectué par Alexandre Carpentier, étudiant à l'IUT de mesures physiques de Grenoble, en alternance pendant une année dans l'équipe.

Ainsi, il a été observé que l'application d'une tension continue entraîne une augmentation très rapide de la température par effet Joule, qui, une fois les pertes thermiques aux interfaces (air et substrat) compensées, atteint une valeur stable en moins de 200 s. La puissance dissipée dans un matériau résistif est décrite par la loi de Joule : $P = UI = RI^2$ (où U est la tension appliquée, I le courant et R la résistance totale) ; ainsi plus la tension appliquée est élevée, plus la dissipation de chaleur induite sera importante. Typiquement, sur substrat PEN des températures de 30, 43 et 55 °C peuvent être obtenues en appliquant respectivement des tensions de 3, 5 et 7 V à une électrode à Ag NF de 35 Ω/\square (Figure 4.1). En dérivant la température par rapport au temps, la vitesse de chauffage/refroidissement est déterminée d'environ 2 °C/s pour une tension de 5 V (encart Figure 4.1).

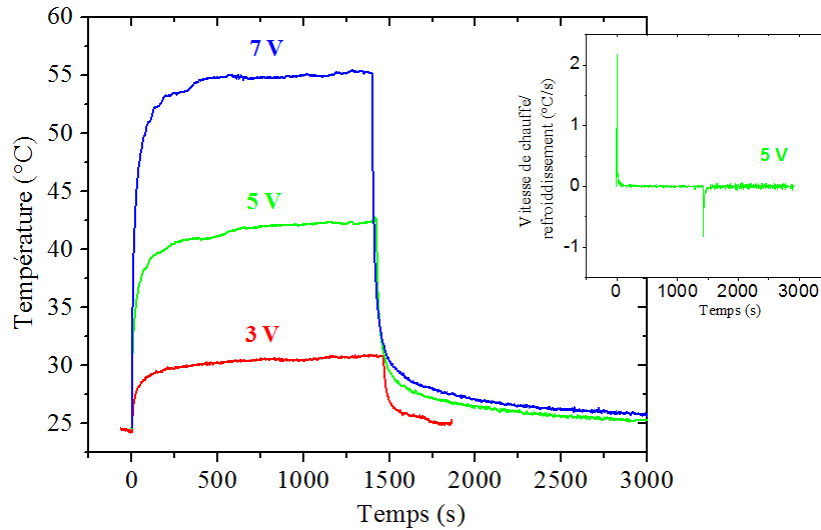


FIGURE 4.1 – Évolution de la température des électrodes en fonction du temps pour différentes tensions appliquées ($R_{\square} = 35 \Omega/\square$). En encart : Vitesse de chauffe ou refroidissement d'une électrode en fonction du temps pour une tension appliquée de 5 V.

D'autre part, l'application de 6 V durant 30 h n'entraîne pas de modification de température ou de conductivité du réseau, ces films chauffants démontrent donc une encourageante stabilité. Les géométries ($2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) et les reprises de contact (laque d'argent par-dessus le réseau de Ag NF) sont ici différentes de ce qui a été présenté lors de l'étude de stabilité électrique dans le chapitre précédent ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ et reprises de contact en Au sous le réseau de Ag NF).

Par ailleurs, les mêmes essais ont été réalisés sur verre (non présentés ici), il a pu être noté que pour une densité de nanofils et une tension appliquée identiques, de plus hautes températures sont mesurées sur PEN, comme l'illustre la Figure 4.2. En effet, l'évolution de la température mesurée en fonction de la puissance appliquée démontre un caractère linéaire, la pente de la courbe est de $\sim 19 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{W}$ pour le PEN alors qu'elle est de $\sim 14 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{W}$ pour le verre.

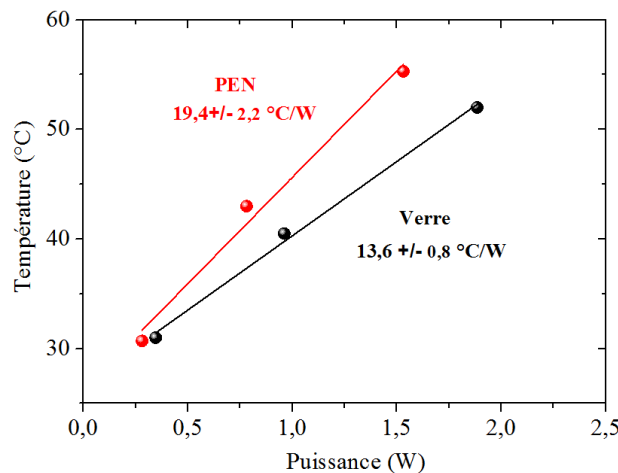


FIGURE 4.2 – Évolution de la température en fonction de la puissance appliquée pour deux substrats différents : le PEN (rouge) et le verre (noir).

Cette différence de comportement selon le substrat est associée à la diffusivité thermique plus faible du polymère PEN ($1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ [223]) par rapport à celle du verre ($6,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$). Le transfert de chaleur étant plus faible sur PEN, la vitesse de chauffe et le plateau de température sont donc eux plus élevés. Nous avons déjà observé lors de l'étude des propriétés thermiques du réseau de Ag NF l'influence que peut avoir le choix du substrat sur l'action du recuit sur les nanofils (§ 2.2.2.2).

Enfin, la capacité de chauffe des électrodes a été utilisée pour réaliser des écrans thermochromiques. Pour ce faire, une encre thermochromique réversible (Coloured Chameleon®, température de changement = 45°C) est nébulisée à travers un pochoir. En appliquant une tension de 12 V, l'évolution de température induite permet le changement de couleur de l'encre, de rouge à blanche, comme illustré en Figure 4.3. Après plus d'une dizaine de cycles, le même comportement est toujours observé, confirmant la bonne réversibilité du phénomène.

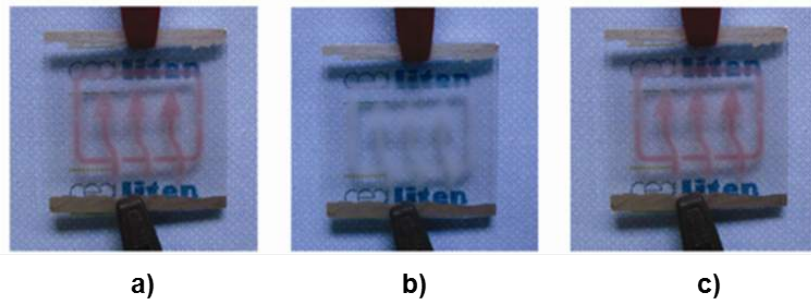


FIGURE 4.3 – Dispositif thermochromique réalisé avec un film chauffant de Ag NF ($T = 89\%$ à 550 nm et $R_{\square} = 82 \Omega/\square$) ; a) à température ambiante ; b) en appliquant 12 V ; c) après être revenu à température ambiante.

Ces travaux ont été valorisés grâce à la publication d'un article dans le journal Nano Research [224].

4.2 Capteurs tactiles capacitifs flexibles

Les capteurs tactiles sont devenus très communs dans de nombreux appareils électroniques. Ils sont largement utilisés dans les smartphones, tablettes, consoles de jeux, bornes libre-service et dans bien d'autres dispositifs. Il existe trois grandes familles de capteurs tactiles qui reposent sur trois technologies différentes :

- Résistive : toucher crée une tension. Deux couches conductrices sont séparées par une couche d'isolant. Lorsque l'écran est touché, les deux films conducteurs se mettent en contact : un courant peut alors circuler. Un maillage permet de retranscrire les tensions mesurées en coordonnées du toucher et transmettre ces informations au système d'acquisition.
- Infra rouge : toucher crée une ombre. Lors d'un impact, des émetteurs et récepteurs infrarouges présents autour de la zone active créent un maillage lumineux ; en

1. Données du fabricant consultables à l'adresse :
<http://www.corning.com/WorkArea/showcontent.aspx?id=48971>

touchant la dalle, l'utilisateur interrompt une partie du faisceau lumineux et les récepteurs privés de lumière infrarouge détectent le point d'impact et transmettent les coordonnées X et Y au contrôleur.

- Capacitive : toucher crée un manque. Ces capteurs fonctionnent en mesurant la capacitance (quantité de charge électrique stockée) d'une couche qui accumule des charges électriques. Lorsque qu'un objet conducteur (tel qu'un doigt) approche ou touche l'électrode, certaines de ces charges lui sont transférées. Les charges qui quittent la plaque capacitive provoquent un déficit qui est mesurable. Un capteur dans chacun des coins de la plaque, détermine les coordonnées du point touché.

Plusieurs équipes ont rapporté la réalisation de capteurs tactiles reposant sur la technologie résistive [104, 112, 133]. Nous nous sommes attachés dans notre cas à la réalisation de capteurs tactiles **capacitifs**.

La réalisation de ces capteurs capacitifs a été possible grâce à la collaboration de Jean-François Mainguet du CEA-LETI à Grenoble, qui a mis au point toute la partie électronique des systèmes de détection, laissant à notre charge la réalisation des électrode à nanofils encapsulées. Dans l'équipe, Éléonore Moreau, post-doctorante, a aussi activement contribué à la fabrication des prototypes (financement ChimTronique - projet FullFlex).

4.2.1 Intégrant une électrode à nanofils d'argent

De façon pratique, les capteurs ont été réalisés grâce au dépôt par spray de nanofils d'argent sur substrats PEN d'une surface de 150 cm². L'électrode à Ag NF constitue l'élément sensible du dispositif. Le système de détection utilise un oscillateur à relaxation dont le principe est basé sur la charge et la décharge successive d'un condensateur.

Comme illustré en Figure 4.4, l'utilisation d'un masque mécanique (pochoir) a permis la réalisation de quatre électrodes distinctes, chacune étant connectée au système de détection. Les quatre électrodes sont entourées d'une cinquième électrode qui est elle connectée à la masse. Un dépôt de laque d'argent (Ag L200, Ferro) est effectué sur les côtés du dispositif afin de permettre la reprise des contacts avec le système électronique externe.

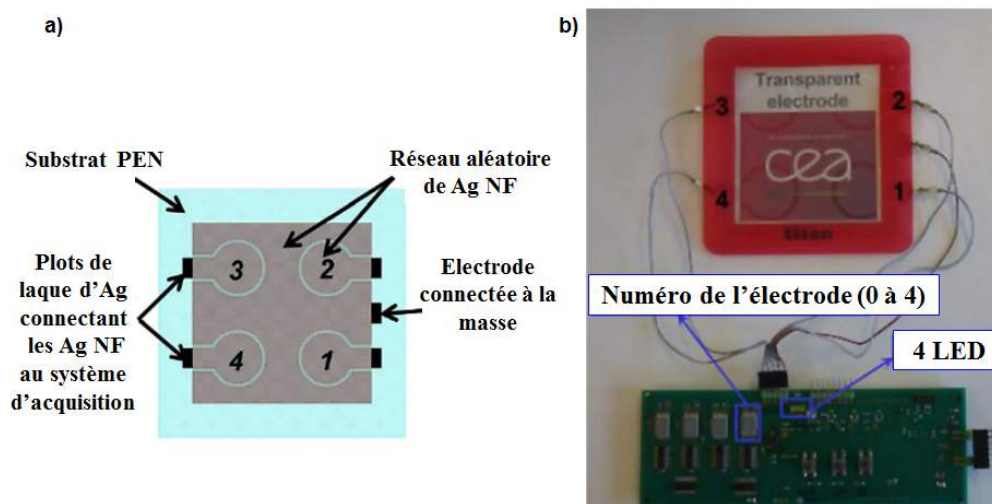


FIGURE 4.4 – a) Schéma des 4 électrodes à Ag NF avec leurs plots de connexions. b) Électrode transparente sur PEN connectée au système électronique.

Pour prévenir la destruction du réseau par abrasion, mais surtout dans un souci de sécurité afin d'éviter tout contact entre l'opérateur et les nanostructures, la couche conductrice de Ag NF est encapsulée grâce au laminage d'un film barrière adhésif (3MTM) à 4 bars. Notons qu'il n'y a pas d'interactions défavorables entre les Ag NF et l'adhésif puisque les performances des électrodes restent stables après encapsulation.

Le système de détection est basé sur la méthode de l'oscillateur à relaxation intégrant un microcontrôleur MSP430 de la marque Texas Instruments. Les électrodes sont la partie sensible du dispositif et chaque électrode est reliée à chacune des broches de l'oscillateur à relaxation. Ainsi, lorsqu'une broche de l'oscillateur est activée, sa fréquence d'oscillation dépend de la capacité connectée. Elle est typiquement de 1 MHz à 20 pF et de 0,5 MHz à 50 pF. La fréquence est mesurée par un compteur couplé à un mécanisme d'interruption. Cela permet la mesure de fréquence alors que le microcontrôleur est en mode veille, donc ne consommant pratiquement pas d'énergie. Par exemple, 2500 impulsions d'horloge sont comptées en 5 ms à 50 pF. Dans notre cas, 10 impulsions d'horloge (au niveau de bruit observé) correspondent à 0,2 pF.

L'approche d'un objet conducteur de l'électrode encapsulée entraîne une modification de champ électrique associée à une modification de la capacitance. Or, comme l'environnement entourant le système peut varier (entraînant des variations de capacité), le capteur est doté d'un recalibrage automatique au démarrage. Ainsi seuls les changements sont pris en compte, comme dans notre cas un doigt approchant. Avec notre configuration, le toucher correspond à un changement de dizaines de pF, ce qui est facilement détectable.

Le système électronique développé permet de travailler avec différents modes comme présentés en Figure 4.5.

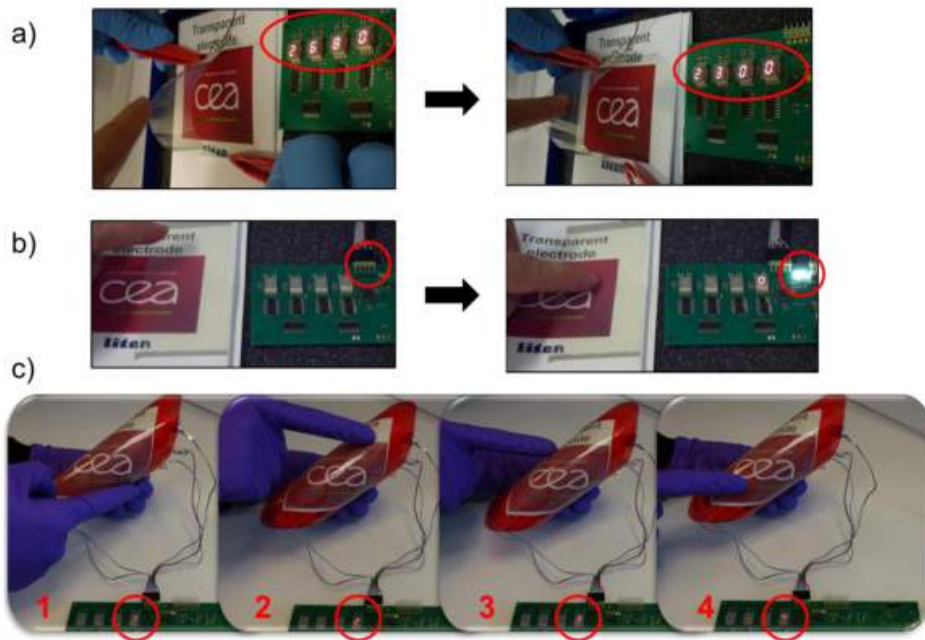


FIGURE 4.5 – a) À gauche : le doigt ne touche pas la surface du capteur, la valeur d'oscillation est de 268 ; à droite : le doigt touche la surface, la valeur d'oscillation est de 230. b) À gauche : le doigt est loin de la surface, les LED ne sont donc pas allumées ; à droite : le doigt touche la surface allumant ainsi les LED. c) Reconnaissance de chaque électrodes touchées (1, 2, 3, 4).

Les trois modes de fonctionnement sont les suivants :

- en a) : affichage de la valeur d'oscillation : si la variation de capacité est supérieure à un seuil prédéfini, alors le nombre correspondant est affiché ;
- en b) : détection de proximité : cette configuration est plus délicate car le changement de capacité est extrêmement faible et diminue par ailleurs rapidement avec la distance et la surface (la définition du condensateur plan s'applique). Par exemple, la capacité d'une main (environ $10 \times 10 \text{ cm}^2$) à une distance de 10 cm correspond à environ 0,8 pF. La sensibilité du système est toutefois suffisamment importante pour permettre le contrôle de l'intensité des LED en fonction de la variation de capacité mesurée. Ainsi, l'intensité de l'éclairage des LED augmente avec le rapprochement de la main vers l'électrode. Cela nécessite un calibrage initial précis pour définir le zéro ;
- en c) : réponse absolue (oui ou non) : détecte et reconnaît quelle électrode est touchée. Lorsque plusieurs électrodes sont touchées en même temps, il est possible de toutes les afficher, ou de ne retenir que celle présentant la plus forte variation.

Le capteur tactile fonctionnel à Ag NF est donc en mesure de donner des réponses absolues (oui ou non) pour des zones spécifiques ou des réponses en modulation, comme l'éclairage progressif de LED. Le dispositif s'avère par ailleurs toujours fonctionnel même sous contrainte mécanique (flexion avec un rayon de courbure de 5 mm). Dans le cadre du projet FullFlex (ChimTronique), 15 électrodes similaires (150 cm^2) ont été fournies.

Au moment de sa réalisation, l'innovation liée à l'intégration de nanofils d'argent dans un capteur tactile capacitif, a conduit à la valorisation de nos travaux par une publication dans le journal Nanotechnology [198]. Depuis, plusieurs autres équipes ont rapporté la fabrication de système tactile reposant sur la technologie capacitive, certains se trouvent être même étirables [134,187]. Ce premier capteur tactile capacitif à Ag NF est prometteur vis à vis d'une future intégration des nanofils d'argent dans des écrans flexibles.

4.2.2 Intégrant une électrode à nanofils de cuivre

Les électrodes réalisées à partir d'un dépôt aléatoire de nanofils de cuivre traités acide acétique glacial ou recouvert de PEDOT:PSS, ont aussi été utilisées pour fabriquer des capteurs tactiles. Toutefois, la taille du dispositif est plus faible (9 cm^2) et sans localisation, le système électronique de détection est connecté sur une bande latérale de laque d'argent. Comme pour la réalisation de capteurs à base de Ag NF, un film barrière adhésif est appliqué (même en présence du polymère conducteur) afin de protéger les utilisateurs de tout contact avec les nanomatériaux. Cette encapsulation présente aussi l'avantage de protéger les nanofils de cuivre de l'eau et de l'oxygène, ce qui permet l'obtention de capteurs tactiles fonctionnant durant plusieurs mois.

Bien que moins élaborés que ceux faits avec les Ag NF, nous avons réalisé à notre connaissance le premier capteur capacitif flexible basé sur des nanofils de cuivre. Comme illustré en Figure 4.6, la variation de la valeur d'oscillation selon qu'il y ait toucher ou non est très nette, le mode détection de proximité est aussi fonctionnel. Notons que comme pour l'argent, le système reste fonctionnel en flexion.



FIGURE 4.6 – Capteur capacitif réalisé avec une électrode flexible transparente à base de nanofils de cuivre. En approchant un doigt proche de la surface, la capacitance est modifiée, ce qui se traduit par une diminution de la valeur d'oscillation (gauche : 362 ; droite : 273).

Malgré notre choix de ne pas poursuivre les études sur les nanofils de cuivre, ce dispositif valide la possible intégration des électrodes à base de Cu NF dans des dispositifs où la rugosité n'est pas un paramètre critique. Tous les travaux réalisés sur les nanofils de cuivre, de leur synthèse à la réalisation de capteurs tactiles ont été publiés dans le journal Nano Research [197].

4.3 Dispositifs optoélectroniques organiques

L'intérêt des nanofils par rapport à l'ITO réside en grande partie dans l'accès à des applications flexibles pouvant être réalisées via des méthodes d'impression en solution. Pour démontrer le potentiel des nanofils d'argent dans les appareils interagissant avec la lumière, deux types de dispositifs ont donc été réalisés, reposant tous deux sur un même principe de fonctionnement : les cellules solaires organiques (OPV) et les photodétecteurs organiques (OPD).

Le principe de fonctionnement des cellules OPV a été présenté dans le Chapitre 1 (§ 1.5.1.1). De façon pratique, les dispositifs OPV et OPD réalisés reposent sur une couche active organique dite à hétérojonction en volume, qui permet la dissociation des paires électron-trou grâce à un mélange de matériaux donneur et accepteur. Des couches supplémentaires sont présentes afin d'aligner les barrières énergétiques et ainsi faciliter ou bloquer l'extraction des charges vers les deux électrodes, dont l'une au moins est transparente (Figure 4.7).

Ainsi, en l'absence de polarisation, le système se conduit comme un générateur de tension, c'est la cellule photovoltaïque ; cependant si une polarisation inverse est imposée par une alimentation externe, un courant est créé, c'est le photodétecteur.

Outre ces différences de fonctionnement, la principale distinction entre ces deux systèmes est leur taille : le photodétecteur est petit et maintient une capacité minimale compatible avec un temps de réponse court. Au contraire, l'aire de la cellule photovoltaïque est nettement plus grande afin de récolter la quantité maximale d'énergie de radiation et ainsi obtenir un courant plus important [225].

Par ailleurs, les matériaux constitutifs de l'empilement sont idéalement choisis afin d'optimiser la réponse du photodétecteur dans une bande spectrale étroite correspondant au signal optique à détecter ; ceux de la cellule OPV devront eux couvrir une large gamme spectrale. En pratique, nous avons quasiment utilisé les mêmes matériaux pour la réalisation des deux dispositifs. La Figure 4.7 récapitule les différentes grandeurs caractéristiques

de ces deux dispositifs.

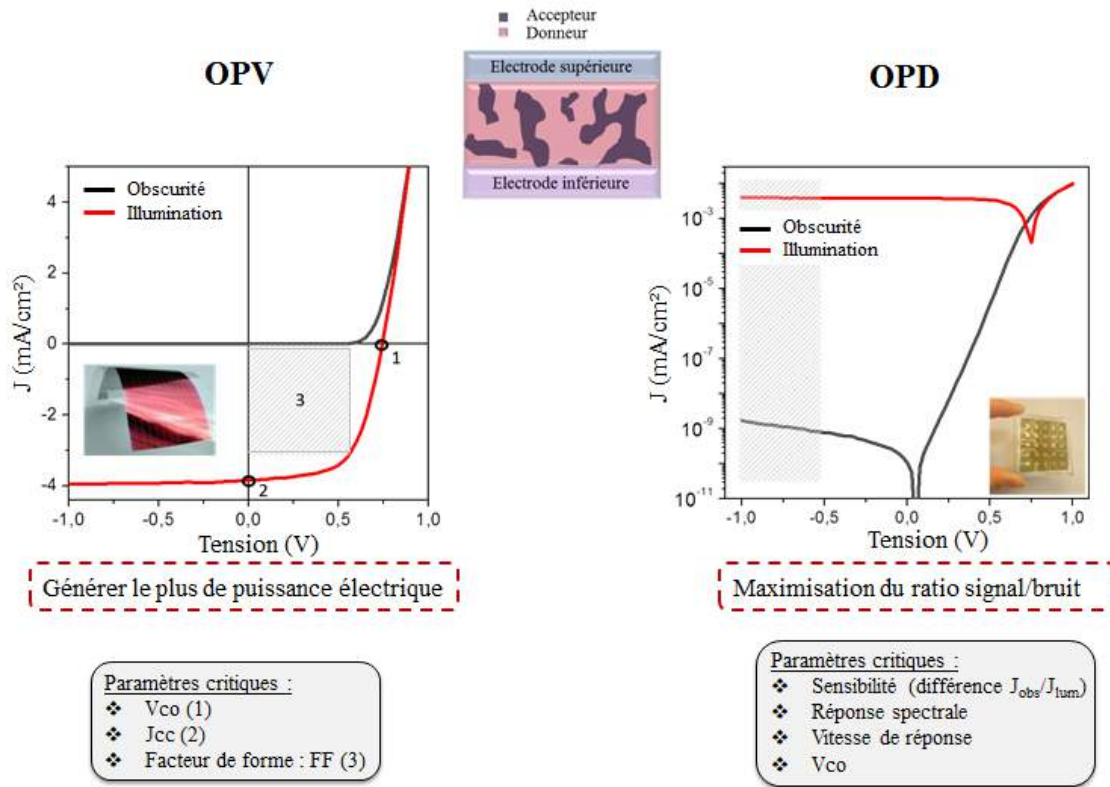


FIGURE 4.7 – Différences entre les grandeurs caractéristiques de la cellule OPV (à gauche) par rapport à celles de l'OPD (à droite).

Dans le cas d'une cellule OPV, trois paramètres clés sont distingués, donnant accès au rendement énergétique de conversion du système :

- la tension de circuit ouvert V_{co} est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque. Elle dépend essentiellement du type de cellule solaire, des matériaux de la couche active et de la nature des contacts couche active-électrodes (présence de fuites) ;
- le courant de court circuit I_{cc} est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension. Il croît avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température ;
- entre ces deux extrêmes, il existe un optimum donnant la plus grande puissance P_{max} ($= V_{max} \times I_{max}$), le facteur de forme (FF) qui indique le degré d'idéalité de la caractéristique est défini comme :

$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (4.1)$$

Le rendement de conversion de la cellule est donc déterminé de la façon suivante :

$$\eta = \frac{FF \times V_{co} \times I_{cc}}{P_{inc}} \quad (4.2)$$

avec P_{inc} la puissance lumineuse incidente.

Un photodétecteur organique est aussi caractérisé par plusieurs grandeurs, dont :

- la tension de circuit ouvert (V_{co}) ;
- l'efficacité de détection (efficacité quantique = nombre d'électrons créés/nombre de photons incidents) ;
- la sensibilité (= courant photogénéré/puissance lumineuse incidente). Ce paramètre, comme l'efficacité de détection, dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident ;
- le temps de réponse, paramètre important à optimiser pour avoir un capteur performant.

Par ailleurs, afin de détecter de faibles flux, le ratio signal sur bruit doit être maximisé, ce qui signifie avoir le plus grand écart entre les courants d'obscurité et d'illumination (directement visible sur la caractéristique $J(V)$ de la photodiode).

4.3.1 Cellule solaire organique (OPV)

Parmi les cellules OPV à hétérojonction en volume, il existe de nombreuses possibilités d'empilement en fonction des matériaux constitutifs choisis. De plus, au delà du choix des matériaux, deux types d'architecture se distinguent : la structure « standard » et la structure « inverse », comme schématisées en Figure 4.8. Outre la très faible stabilité de l'électrode supérieure (généralement en calcium - aluminium pour l'alignement des travaux de sortie) de la structure standard qui nécessite un travail en boîte à gant, la possibilité de réaliser l'intégralité du dispositif via des méthodes de dépôt en solution a motivé le passage vers la structure inverse.

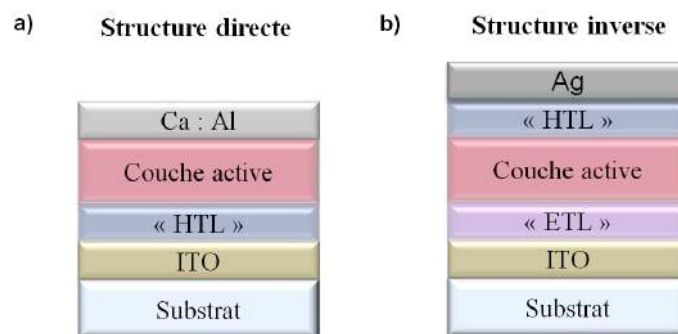


FIGURE 4.8 – Empilement type d'une cellule OPV en structure a) standard ; b) inverse. HTL : « Hole Transport Layer » : couche favorisant le transport des trous. ETL : « Electron Transport Layer » : couche favorisant le transport des électrons.

En collaboration avec Solenn Berson de l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) du CEA-LITEN, des premières cellules solaires organiques en structure standard ont été réalisées à la fois sur verre et sur PEN (empilement de la Figure 4.8 a)). La couche active utilisée est un mélange de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de [6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle (PCBM), plus simplement appelée P3HT:PCBM. L'électrode supérieure est en Ca:Al évaporé. Le réseau de Ag NF remplace la couche d'ITO en tant

qu'électrode inférieure. Pour pallier le problème du rugosité du dépôt de Ag NF et limiter le risque de courts-circuits, l'électrode est soit compressée mécaniquement, soit une couche plus épaisse de PEDOT:PSS est déposée sur le réseau (100 nm contre 50 nm normalement).

Quel que soit le substrat, les rendements de conversion des cellules solaires obtenus avec les Ag NF sont similaires à ceux des références intégrant une couche d'ITO, à savoir 2,9 % contre 3,1 % sans optimisation poussée. Le détail des résultats n'est pas présenté dans ce manuscrit. Les performances de nos cellules solaires organiques sont similaires à celles rapportées dans la littérature pour des dispositifs sur substrats flexibles reposant sur le même empilement [97, 99, 136]. Le record ($\eta = 3,8 \%$) est obtenu grâce à la réalisation d'un composite PEDOT:PSS - Ag NF - PEDOT:PSS de faible rugosité [99]. En utilisant une couche active différente (mélange de dérivé thiophène : PTB7-F20:PC₇₁BM), un rendement de 5,02 % a toutefois été démontré [123]. Ces couches actives plus performantes s'avèrent cependant souvent très onéreuses et moins stables.

Ces premiers essais étant très encourageants, une étude plus approfondie consacrée à la réalisation de cellules OPV en structure inverse a été menée par Tristan Lescouet, post-doctorant dans l'équipe. La couche active utilisée est toujours le P3HT:PCBM, la couche de transport de trous (HTL) le PEDOT:PSS et la couche de transport des électrons (ETL) des nanoparticules de ZnO (NP de ZnO) (empilement Figure 4.9 b)). La réalisation de cellules OPV en structure inverse ne repose que sur des étapes de dépôt en solution (sans étape sous vide ou en boîte à gant comme c'est le cas pour les structures directes).

La première étape a consisté à remplacer l'électrode inférieure en ITO par un réseau de Ag NF. Après avoir ajusté l'épaisseur de la couche de transport des électrons (140 nm de NP de ZnO) et la rugosité du réseau de Ag NF (compression en température), des cellules fonctionnelles ont été obtenues. En effet, là où les références ITO démontrent un rendement de 3,2 %, les cellules OPV intégrant les Ag NF atteignent 2,7 %, avec un record à 2,9 % (Figure 4.9, Table 4.1).

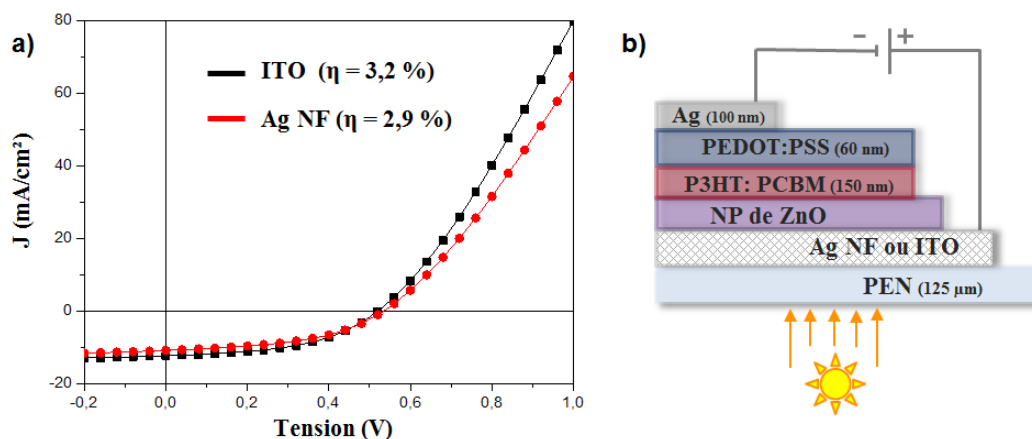


FIGURE 4.9 – a) Courbes $J(V)$ de cellules OPV intégrant une électrode inférieure à base d'ITO (courbe noire) ou de Ag NF (en rouge). b) Schéma de l'empilement des cellules OPV en structure inverse.

Comme les nanofils constituent un réseau non continu, les NP de ZnO s'intercalent dans les espaces vides et forment ainsi un composite de rugosité inférieure à celle du film de Ag NF seul (cf. § 3.2.2). Toutefois, ces nanoparticules n'étant que très peu conductrices, la

collecte des porteurs de charges est certainement moins efficace avec un réseau de Ag NF qu'avec une couche continue d'ITO. Une résistance s'exerce sur les charges photogénérées dans les vides du réseau de Ag NF lorsqu'elles rejoignent les nanofils. Cela peut expliquer la légère différence de résistance série (pente de la courbe) entre les deux configurations (Figure 4.9 a)).

	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Cellule Électrode inférieure Ag NF	539	11,5	47	2,9
Référence - Cellule Électrode inférieure ITO	519	12,3	49	3,2
Cellule Électrode supérieure Ag NF	469	11,6	54	2,9
Référence - Cellule Électrode supérieure Ag évaporé	463	12,1	53	3,0
Module Électrode inférieure Ag NF	1587	2,7	49	2,1
Module Électrode supérieure Ag NF	1556	2,6	42	1,7
Référence - Module Électrode inférieure ITO / supérieure Ag évaporé	1562	2,7	57	2,4

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des meilleures performances des cellules OPV intégrant des Ag NF.

Dans la littérature, la majeure partie des cellules intégrant des Ag NF et réalisées sur substrats flexibles repose sur une architecture standard, plus simple à mettre en œuvre. Cette configuration est toutefois très peu stable du fait de la présence de calcium dans l'électrode. Ajuria et al. ont rapportés la réalisation de cellules OPV inverses démontrant un rendement légèrement supérieur (3,2 %) avec une couche active identique à la notre (P3HT:PCBM), le PEDOT:PSS est par contre remplacé par une couche de MoO₃ déposée sous vide [179]. Comme pour les structures directes, l'obtention d'un rendement beaucoup plus élevé (5,9 %) est possible en utilisant une couche active différente [180].

Fort de cette réussite, des cellules semi-transparentes ont été réalisées. Le réseau de Ag NF constitue cette fois-ci l'électrode supérieure et l'ITO est conservé en électrode inférieure. Ainsi, l'argent évaporé déposé en forme d'haltère au sommet de l'empilement est remplacé par un dépôt pleine plaque de nanofils, directement sur la couche de PEDOT:PSS. La faible largeur du canal de l'haltère (comme illustrée en Figure 4.10 a)) entraîne une résistance importante lors de l'utilisation d'un réseau de Ag NF, c'est pourquoi un dépôt pleine plaque est préféré. Il s'est par ailleurs avéré nécessaire de recouvrir le réseau de Ag NF par une seconde couche de PEDOT:PSS afin d'améliorer le transfert des charges entre l'HTL et l'électrode. Afin de pouvoir comparer les deux technologies, un masque est utilisé lors de l'illumination dans le but d'avoir la même surface d'éclairement.

Comme l'illustrent les caractéristiques J(V) (Figure 4.10 b)) et les résultats reportés dans le tableau récapitulatif (Table 4.1), les performances des cellules intégrant une électrode supérieure en Ag NF sont très similaires à leurs analogues en argent évaporé (rendements de conversion de 2,9 % et 3,0 % respectivement). Toutefois, même avec une

couche de PEDOT:PSS par dessus le réseau de Ag NF, une différence de résistance série importante est observée entre les deux courbes. Ceci peut provenir d'un mauvais contact ou d'une épaisseur trop importante du sandwich PEDOT:PSS/Ag NF/PEDOT:PSS qui cause la recombinaison des charges avant leur extraction. Un compromis serait donc à trouver. Par ailleurs, le dépôt par spray des nanostructures dans le méthanol sur la couche de PEDOT:PSS peut entraîner une solubilisation partielle de ce dernier et ainsi augmenter le risque de perforations de la couche active par les nanofils.

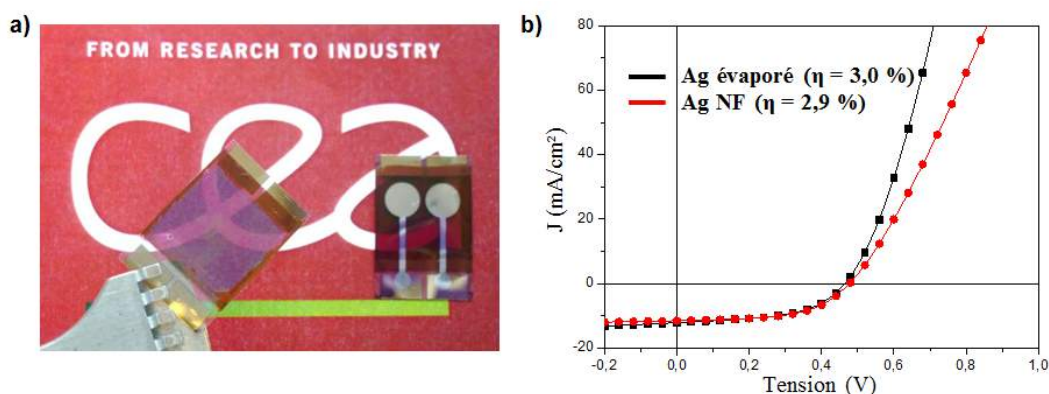


FIGURE 4.10 – a) Photographie des cellules semi-transparentes sur le logo du CEA. b) Courbes $J(V)$ de cellules OPV intégrant une électrode supérieure en argent évaporé (courbe noire) ou en Ag NF (en rouge).

À notre connaissance, dans la littérature toutes les cellules OPV inverses semi-transparentes réalisées avec une électrode supérieure en Ag NF sont faites sur substrat rigide, leurs rendements de conversion sont toutefois similaires (2,1 - 2,5 %) [126,181,182].

L'objectif final du projet était la réalisation de modules OPV $5 \times 5 \text{ cm}^2$, constitués de 3 cellules solaires connectées en série et intégrant des Ag NF. Il a été montré que le remplacement de l'électrode inférieure ou supérieure par un réseau de nanofils d'argent est fonctionnel. Les performances sont toutefois légèrement inférieures aux références, particulièrement lorsque les nanofils sont substitués au film d'argent évaporé au sommet de l'empilement (Table 4.1). En effet, les modules références démontrent un rendement de conversion énergétique de 2,4 % alors que ceux intégrant les Ag NF en électrode inférieure ou supérieure sont respectivement de 2,1 et 1,7 %. Les mêmes problématiques que celles rencontrées lors de la réalisation d'une seule cellule sont aussi valables ici (épaisseur PEDOT:PSS/Ag NF/PEDOT:PSS à optimiser, dégradation de la couche active, etc.). Notons que comme les modules sont constitués de 3 cellules OPV connectées en série, la tension de circuit ouvert (V_{CO}) est de l'ordre de trois fois celle d'une cellule unique. La densité de courant circulant dans le module est par contre limitée par la cellule la moins performante des trois.

La Figure 4.11 présente les deux architectures. La réalisation de ce type de dispositif (semi-transparent ou non), avec une surface active de $11,4 \text{ cm}^2$, n'a encore jamais été rapporté à notre connaissance avec des Ag NF.

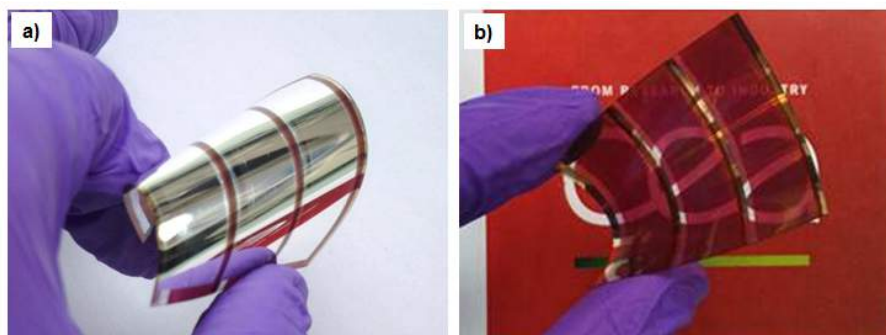


FIGURE 4.11 – Photographie d’un module 5 x 5 cm² a) à électrode inférieure en Ag NF ($\eta = 2,1$ %); b) semi-transparent à électrode supérieure en Ag NF ($\eta = 1,7$ %).

Le travail de Tristan Lescouet, en collaboration avec l’INES, a permis de réaliser des cellules solaires organiques flexibles intégrant des nanofils d’argent. Malgré la rugosité du réseau considérée comme importante et le possible manque de compatibilité avec d’autres couches, nous avons démontré que les nanofils peuvent clairement tenir lieu d’électrode inférieure ou supérieure. La fabrication de modules fonctionnels de plus grandes dimensions (surface active = 11,4 cm²) est par ailleurs très prometteuse quant à l’avenir des Ag NF dans le photovoltaïque souple. Toutefois, nous ne sommes que très rarement parvenus à l’heure actuelle à réaliser des empilements fonctionnels dans lesquels les deux électrodes sont constituées de Ag NF (les rendements sont faibles, au mieux de 1 %). Seule l’équipe de Brabec est parvenue à obtenir de telles cellules solaires (avec uniquement des électrodes à Ag NF) sur verre (rendement de 2,2 %) et ce uniquement grâce à des méthodes d’impression en solution [91]. Plusieurs étapes de la fabrication des cellules OPV restent donc à optimiser (compression du réseau de Ag NF, masquage, spray en solution, etc.) afin d’obtenir des dispositifs performants sur de plus grande surface.

4.3.2 Photodiode organique (OPD)

Grâce à la collaboration avec le Laboratoire des Composants Organiques Imprimés (LCOI) du CEA-LITEN et tout particulièrement avec l’aide d’Émeline Berthod, nous avons pu démontrer l’intégration de nanofils d’argent dans un photodétecteur organique de type photodiode.

Sous éclairage, les photons permettent la création d’une paire électron-trou séparée grâce à la différence d’électronégativité des matériaux constitutifs de la couche active. La polarisation inverse de la photodiode produit un courant qui augmente de façon proportionnelle avec l’intensité lumineuse, constituant ainsi un détecteur de lumière.

Les couches constitutives présentes dans l’empilement OPD sont très similaires à celles utilisées précédemment pour la fabrication des cellules OPV. L’électrode supérieure est constituée de lignes d’Ag évaporé qui assurent une meilleure conduction et facilitent la prise de contact avec la couche suivante de l’empilement, à savoir le PEDOT:PSS. Comme dans les cellules OPV, ce polymère conducteur permet de faciliter l’extraction des porteurs de charge positifs, tout en ajustant le travail de sortie de la couche active avec celui de l’électrode supérieure. La couche active est un mélange de PBDTTT-C (Solarmer Material) et de PC70BM (Nano-C). Enfin, une couche facilitant le transport des électrons (ZnO) et l’électrode inférieure en ITO constituent le reste de l’empilement. Le détail de la fabrication ne sera pas rapporté dans ce manuscrit pour cause de confidentialité.

L'utilisation des nanofils d'argent dans les OPD est motivée par plusieurs raisons. Tout d'abord, leur très bon couple conductivité/transparence, associé au caractère flexible de l'électrode à Ag NF, pourrait permettre de réaliser des dispositifs à la fois semi-transparents et flexibles. Par ailleurs, comme ces nanostructures présentent un travail de sortie très proche de celui du PEDOT:PSS (mesuré à 5,0 eV contre 5,1 eV - § 3.3), l'intégration d'un réseau de Ag NF devrait idéalement permettre de s'affranchir de ce dernier, et ainsi faciliter le procédé de fabrication en supprimant une étape.

La première étape a donc été de valider l'utilisation de Ag NF en remplaçant l'électrode supérieure constituée de lignes d'Ag évaporé par un dépôt pleine plaque de Ag NF. Afin de ne pas dégrader les autres couches constitutives de l'empilement, les nanofils ont été dispersés dans l'eau avant d'être sprayés. Comme le montrent les caractéristiques $J(V)$ en Figure 4.12, les OPD réalisées sur verre démontrent des propriétés optoélectroniques équivalentes que ce soit avec l'argent évaporé (courbes bleues) ou avec les Ag NF (courbes rouges).

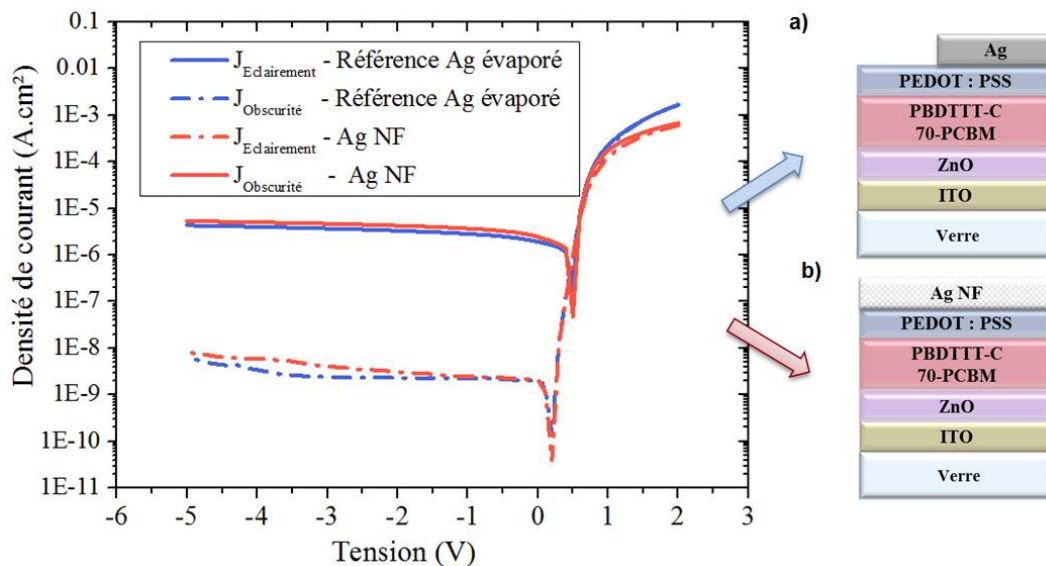


FIGURE 4.12 – Caractéristiques $J(V)$ d'OPD réalisées avec de l'argent évaporé (schéma a)) ou un réseau transparent de Ag NF (schéma b)) sur verre.

Près de trois décades d'écart sont observées entre les densités de courant sous obscurité ou sous éclairement, la tension de circuit ouvert, V_{CO} , est elle égale à 0,5 V. Ces résultats obtenus sur substrat verre confirment ainsi la possibilité d'aller vers des dispositifs OPD semi-transparents en remplaçant l'électrode en argent évaporé par un réseau de Ag NF. Le rendement de fabrication des dispositifs fonctionnels n'est toutefois pas de 100 %.

Ces premiers essais étant encourageants, dans un souci de simplification de la mise en œuvre des OPD, la couche de PEDOT:PSS a été supprimée et les Ag NF sont déposés directement sur la couche active. Comme l'un des avantages de l'utilisation des Ag NF est la possibilité de réaliser des dispositifs flexibles, les empilements sont donc réalisés sur substrat polymère (PET). La Figure 4.13 permet de comparer les courbes $J(V)$ obtenues avec l'empilement référence (schéma en a)) et lorsque les couches d'argent évaporé et de PEDOT:PSS sont remplacées par un réseau de Ag NF (schéma b)).

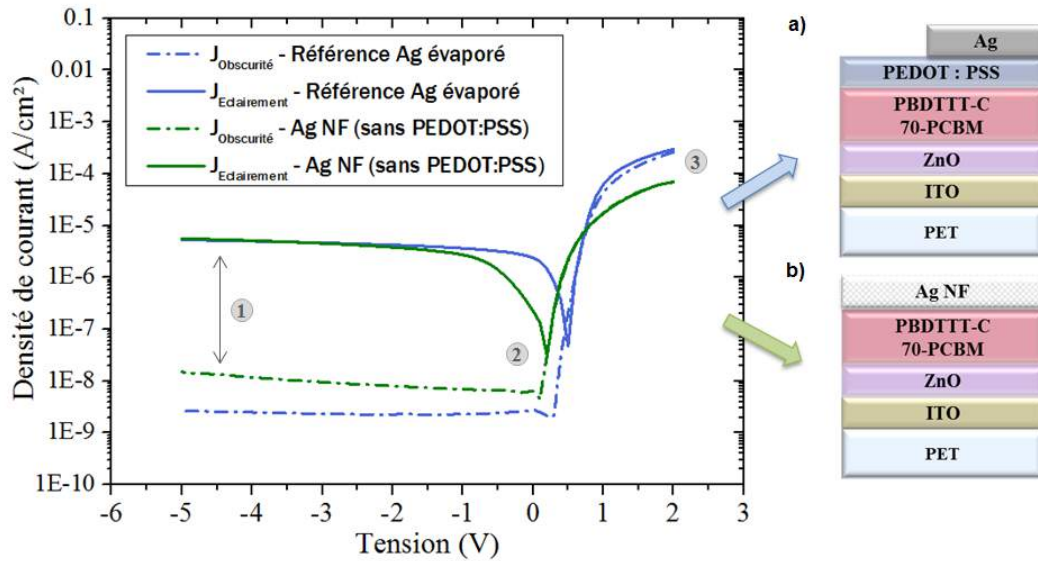


FIGURE 4.13 – Caractéristiques $J(V)$ d'OPD réalisées avec de l'argent évaporé et du PEDOT:PSS (schéma a)) ou uniquement un réseau transparent de Ag NF (schéma b)).

Cette fois-ci les performances des diodes sont inférieures en intégrant les Ag NF et l'analyse de la caractéristique $J(V)$ obtenue révèle plusieurs différences par rapport à celle de la référence (couche d'Ag évaporé + PEDOT:PSS) :

- augmentation d'environ une décade de la densité de courant sous obscurité (illustrée par ① sur la caractéristique $J(V)$ de la Figure 4.13). Ce phénomène est caractéristique de la présence de fuites dans le dispositif et se traduit par une moins bonne sensibilité (écart entre les courants d'obscurité et d'éclairement plus faible). Pour expliquer ce phénomène plusieurs hypothèses peuvent être avancées, la première est la faible homogénéité du dépôt de Ag NF sur la couche active. Les conditions de dépôt par spray nécessiteraient d'être optimisées en fonction du type de substrat (verre ou PET) et de la couche sur laquelle est effectué le dépôt (PEDOT:PSS ou couche active). D'autre part, la projection des nanostructures directement sur la couche active a aussi pu détériorer les propriétés de cette dernière. Notons que le courant d'obscurité reste tout de même à un très bon niveau pour un dispositif organique ($\sim 10^{-8}$ mA/cm²) ;
- décalage de la valeur de V_{CO} ($\sim 0,3$ eV contre 0,5 eV pour la référence - illustré par ②). Cela atteste d'une mauvaise adaptation du travail de sortie du réseau de nanofils. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le dépôt de PVP sur les Ag NF entraîne une diminution du travail de sortie de l'électrode, des résidus de polymère en surface des objets pourraient expliquer ce phénomène. Les problèmes de reproductibilité de l'étape de purification via le traitement acide ont déjà été abordées, il semblerait toutefois que cela puisse potentiellement avoir des conséquences sur les performances des dispositifs optoélectroniques ;
- diminution du courant direct (③). Ce phénomène provient probablement d'une mauvaise collection des charges par l'électrode à Ag NF. La densité de Ag NF n'est donc pas suffisante. Toutefois, pour conserver un dispositif semi-transparent, un dépôt de PEDOT:PSS par dessus le maillage de nanofils devrait permettre d'améliorer la collecte des porteurs et ainsi minimiser cette perte de courant.

Ces premiers résultats démontrent que les photodétecteurs organiques intégrant une électrode supérieure à Ag NF sont fonctionnels. Les Ag NF peuvent remplacer l'électrode opaque classique d'Ag (Figure 4.12). Bien qu'encourageante, la simplification du procédé technologique (en retirant une étape) est à optimiser afin d'obtenir des dispositifs flexibles performants et de façon reproductible. En effet, le type de substrat et la suppression du PEDOT:PSS modifient les propriétés des empilements finaux. Une étude plus approfondie de l'influence de la densité de dépôt des Ag NF, du choix du solvant de dispersion, des conditions de dépôt par spray ou encore du travail de sortie des objets est donc nécessaire.

Toutefois, par comparaison, les dispositifs réalisés avec le dépôt de la couche d'argent évaporé directement sur la couche active ne sont eux pas du tout fonctionnels. L'utilisation des Ag NF présente donc un intérêt certain, du travail reste encore à fournir avant de maîtriser tous ces aspects. L'électrode inférieure en ITO pourrait probablement être elle aussi remplacée par un réseau de Ag NF dans le futur.

4.4 Conclusion du Chapitre 4

Grâce à l'aide et à la collaboration de nombreuses personnes, nous avons pu confirmer le potentiel des nanofils d'argent en les intégrant avec succès dans plusieurs dispositifs fonctionnels. Des premières intégrations, telles que les films chauffants ou les capteurs capacitifs tactiles ont montré que le réseau seul de nanofils répond bien aux critères demandés. Selon la tension appliquée aux bornes du réseau de Ag NF des températures variables peuvent être atteintes, jusqu'à 55 °C (7 V), ce qui est suffisant pour la réalisation d'écrans thermochromiques, le dégivrage ou le désembuage. En parallèle, le dépôt par spray a permis de réaliser un capteur capacitif tactile élaboré, capable d'identifier le toucher d'une électrode en particulier, mais aussi de réaliser une détection de proximité, sans contact.

Notons que nous avons été parmi les premiers à rapporter la réalisation de films chauffants et de capteurs capacitifs tactiles fonctionnant grâce à une électrode à nanofils d'argent [198, 224]. Depuis, plusieurs autres équipes de recherche ont également démontré la fabrication de tels dispositifs, afin d'améliorer les propriétés mécaniques (élasticité) mais surtout la stabilité, les recherches se sont tournées vers les matériaux hybrides, de type Ag NF- polymère ou Ag NF - NTC [134, 156, 187].

Le développement d'applications flexibles étant en plein essor actuellement, il était important de vérifier la possible intégration des réseaux de Ag NF dans les dispositifs optoélectroniques. La première étape a donc été de remplacer la couche d'ITO en bas de l'empilement de cellules solaires par un dépôt de Ag NF. Malgré les contraintes liées à la rugosité de ce dernier, les cellules solaires organiques réalisées au laboratoire sur substrat flexible démontrent des rendements de conversion proches pour les deux matériaux (Ag NF : $\eta = 2,9 \%$ - ITO : $\eta = 3,2 \%$). La réalisation de cellules OPV reposant sur une structure dite inverse, présente l'avantage d'être plus stable tout en étant entièrement réalisée via des méthodes de dépôt en solution. En remplaçant l'électrode supérieure en argent évaporé par un dépôt de nanofils, des cellules semi-transparentes fonctionnelles ont aussi été obtenues ($\eta = 2,9 \%$). Enfin, un module constitué de trois cellules en série a été réalisé ($\eta = 2,1 \%$ et $1,7 \%$ pour une électrode respectivement inférieure ou supérieure en Ag NF). L'augmentation de la surface rend toutefois les risques de courts-circuits et les problèmes de collection de charges plus présents. La prochaine étape serait donc de parvenir à réaliser des cellules OPV dont les deux électrodes sont constituées de nanofils

d'argent. Augmenter la taille des modules permettrait aussi d'obtenir des tensions aux bornes des dispositifs plus importantes.

Bien que moins connus, les photodétecteurs organiques sont aussi des dispositifs dans lesquels les réseaux de Ag NF peuvent être intégrés. Les premiers résultats sont très encourageants, un travail d'optimisation reste néanmoins à fournir avant d'obtenir des dispositifs très performants et avec une reproductibilité maîtrisée.

Nous n'avons pas réalisé d'étude détaillée de la stabilité de nos dispositifs en fonctionnement (contraintes environnementales, lumineuses, électriques), comme l'a laissé entrevoir l'étude en contrainte électrique du réseau de Ag NF (§ 3.4.2), leurs performances à long terme risquent pourtant de se dégrader. Nous avons toutefois vu que le recours à la formation de matériaux hybrides (dépôt de PEDOT:PSS) semble améliorer la durée de vie sous stress électriques des électrodes. Dans la littérature, l'association d'autres matériaux avec les Ag NF a aussi permis de limiter la dégradation de ces derniers face aux contraintes environnementales (solution corrosive, gaz H_2S , solvants, acide, etc.) [33–35, 122, 165].

Il serait donc intéressant de suivre l'évolution des performances des dispositifs au cours du temps (en fonctionnement ou non). Les cellules solaires et les photodétecteurs organiques intègrent déjà des couches de NP de ZnO ou de PEDOT:PSS sur réseau de Ag NF, ce qui nous l'avons vu, a une influence bénéfique sur plusieurs paramètres du réseau (travail de sortie, rugosité, adhésion). Dans le cas des films chauffants et des capteurs tactiles capacitifs, seuls les Ag NF sont utilisés en tant qu'électrode. En fonction de la stabilité de ces dispositifs, il faudra peut-être travailler sur la formation de matériaux hybrides plus performants.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont permis de démontrer le potentiel des réseaux de nanofils métalliques à fort facteur de forme, qu'ils soient de cuivre ou d'argent, pour la réalisation d'électrodes transparentes flexibles. En effet, l'utilisation de ces nanofils sous forme de réseaux 2D percolants nous a permis de tirer profit du haut niveau de conduction des nanofils métalliques, tout en conservant une très bonne transparence grâce aux espaces vides dans le maillage du réseau. Nous avons dans un premier temps mené parallèlement les études sur les deux matériaux, avec pour objectif commun la réalisation d'électrodes transparentes démontrant des propriétés optoélectroniques à l'égal de celles de l'ITO, et qui plus est flexibles.

Les nanofils de cuivre et d'argent se sont avérés être tous deux de très bons candidats puisque, pour les deux matériaux, les électrodes réalisées sur substrat flexible présentent des performances électro-optiques à la hauteur des attentes établies. En effet, nos électrodes à Cu NF, avec un couple $R_{\square}/T(550)$ typiquement de $55 \pm 12 \Omega/\square$ à 94 % font partie des meilleures rapportées dans la littérature. De la même façon, grâce aux post-traitements mis en place, nos électrodes à Ag NF démontrent elles aussi des performances optoélectroniques équivalentes à celles de l'ITO (typiquement $R_{\square} < 20 \Omega/\square$ pour $T(550) > 90 \%$). Il est important de noter que contrairement à ce dernier, les réseaux de Cu NF et Ag NF sont transparents dans la gamme spectrale du proche infra-rouge, ce qui peut ouvrir des portes vers de nouvelles applications (par exemple cellules solaires à large gamme spectrale). Ces réseaux conservent leurs performances sous contrainte mécanique telle que 200 flexions (avec un rayon de courbures de 5 mm) ou le froissage du substrat. Par ailleurs, que ce soit dans le cas des Ag NF ou des Cu NF, notre procédé de fabrication des électrodes se démarque de la littérature par le fait qu'il soit conduit à température ambiante, sans nécessité de post-traitement énergivore (recuits en température, plasmas oxydants). En effet, le développement des traitements acide acétique glacial (AAG) ou acide nitrique (traitement A), dans le cas respectivement des Cu NF et des Ag NF, est une innovation propre à nos travaux et non reportée dans la littérature.

Bien que les électrodes transparentes réalisées à partir de Ag NF ou de Cu NF soient dans les deux cas fonctionnelles, de nombreuses étapes du processus de fabrication les différencient.

Dans le cas des nanofils de cuivre, un procédé de synthèse hydrothermal a été développé et permet l'obtention de nanofils dispersés en solution qui présentent de très grands facteurs de forme ($L = 128 \pm 121 \mu\text{m}$; $d = 166 \pm 82 \text{ nm} \Rightarrow L/d = 770$). Toutefois, les quantités de matière produites sont nettement plus faibles que celles obtenues dans le cas de la synthèse des Ag NF via le procédé polyol (0,13 g de précurseur de cuivre contre 1,4 g de précurseur d'argent). De plus, la réaction de synthèse de Cu NF ayant lieu sous pression élevée (autoclave), cela rend la production à plus grande échelle difficile. Bien

que le facteur de forme des nanofils soit similaire pour les deux matériaux, la morphologie des nanostructures formées est tout de même différente, les Ag NF sont nettement plus courts et plus fins ($L = 11 \pm 3 \mu\text{m}$; $d = 65 \pm 15 \text{ nm} \Rightarrow L/d = 730$). Ainsi, de par les diamètres importants des Cu NF et la formation de sous-produits très volumineux ($\gg 2 \mu\text{m}$) lors de la synthèse des nanofils, les électrodes à Cu NF présentent des rugosités élevées ($R_{\text{rms}} = 320 \text{ nm}$ et $Z_{\text{max}} = 4,1 \mu\text{m}$ contre $R_{\text{rms}} = 54 \text{ nm}$ et $Z_{\text{max}} = 1,2 \mu\text{m}$ pour les réseaux de Ag NF (balayages AFM de dimensions similaires)).

En plus de la rugosité, ces différences morphologiques ont aussi eu des répercussions sur le choix de la méthode de dépôt des nanofils. En effet, du fait de l'extrême longueur des Cu NF, seul le transfert humide (par filtration) du réseau sur substrat flexible a permis l'obtention d'électrodes fonctionnelles. Dans le cas des Ag NF, la réalisation d'un réseau aléatoirement orienté et l'amélioration des performances optoélectroniques des électrodes, ont été possibles grâce au dépôt de la solution de Ag NF par nébulisation. Cette technique, contrairement au transfert, présente l'avantage de pouvoir réaliser des électrodes de plus grandes surfaces (jusqu'à $30 \times 30 \text{ cm}^2$) et d'être compatible avec les procédés de fabrication au déroulé. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques énoncées pour chacun des deux matériaux.

	Ag NF	Cu NF
Synthèse	Procédés à bas coût et basse température	
en solution	✓ Multi-grammes	✗ Faibles quantités - Haute pression
Électrodes	Performances optoélectroniques excellentes	
	✓ Grande surface	✗ Rugosité élevée
	✓ Localisable	✗ Faible reproductibilité
		✗ Procédé manuel
		✗ Stabilité

Tableau - Principales caractéristiques des électrodes à Ag NF et Cu NF ; ✓ = avantage ; ✗ = inconvénient.

En travaillant en parallèle sur les nanofils de cuivre et d'argent, nous avons rapidement constaté que l'utilisation des Cu NF est plus délicate. Que ce soit le manque de reproductibilité de la technique de dépôt (transfert), la rugosité du réseau importante ou l'oxydation rapide des nanostructures, la résolution de ces verrous technologiques aurait certainement été possible en consacrant beaucoup de temps expérimental. Nous avons préféré simplement valider le concept de l'utilisation de Cu NF grâce à leur intégration dans un dispositif peu sensible aux problématiques de rugosité, à savoir un capteur tactile capacitif.

Il est important de préciser que nous avons débuté les recherches sur ces nanostructures quasiment en même temps que les premières publications faisant état d'électrodes à base de Cu NF (2010) [27], l'utilisation des nanofils d'argent ayant été rapportée peu de temps avant (2008) [128]. C'est une thématique de recherche dynamique, comme en témoignent les nombreuses publications rapportées dans la littérature (notamment sur l'argent) qui nous ont conforté dans le choix stratégique que nous avons effectué en milieu de thèse en

abandonnant l'étude des Cu NF pour poursuivre plus en profondeur l'optimisation des électrodes à Ag NF. Nous avons ainsi choisi de consacrer majoritairement ces travaux de thèse au développement des électrodes à Ag NF, qui présentent à nos yeux un potentiel plus intéressant. L'objectif premier de cette thèse qui était de démontrer que les nanofils d'argent et de cuivre peuvent présenter des niveaux de transparence et de conduction électrique similaires à ceux de l'ITO, mais sur substrats flexibles, a néanmoins été atteint pour les deux matériaux.

L'approfondissement des recherches sur les Ag NF a permis d'optimiser leur procédé de synthèse (automatisation, pureté des réactifs) dans le but d'augmenter la reproductibilité et de tendre vers une fabrication industrialisable. La mise au point d'une étape de double décantation est une réelle avancée car elle a permis de s'affranchir de la majorité des sous-produits synthétisés avec les nanofils. Par ailleurs, la réalisation d'une étape de traitement à l'acide nitrique de la solution de Ag NF (traitement A) avant dépôt permet de s'affranchir des fluctuations de quantité de matière résiduelle après les lavages solvants, pour ainsi obtenir de façon routinière des électrodes démontrant de très bonnes performances électro-optiques. Ainsi, ces travaux d'optimisation ont permis de conduire à la réalisation de plus de 30 synthèses de Ag NF permettant toutes d'obtenir des électrodes fonctionnelles. De plus, le passage réussi à des quantités nettement plus importantes (2,5 L - 15 g d'AgNO₃ soit 10 fois plus qu'à l'échelle laboratoire) est un réel pas en avant pour une future industrialisation de la synthèse des Ag NF.

Enfin, en étant parmi les premières équipes à travailler sur la thématique, nous avons pu présenter des études de stabilité à l'air à long terme (2 ans), ce qui est nettement supérieur à ce qui est actuellement disponible dans la littérature (4 mois au plus). Notre étude a révélé que la conductivité électrique des réseaux de Ag NF reste inférieure à 100 Ω/\square après deux ans de stockage à l'air ambiant du laboratoire.

Ces résultats sont très encourageants et afin de pouvoir répondre aux attentes du plus grand nombre de dispositifs d'intégration, certains verrous ont été levés au travers des optimisations suivantes :

- l'amélioration des performances par la mise au point de post-traitements alternatifs aux recuits en température ;
- la diminution de la rugosité ;
- l'augmentation de l'adhésion ;
- la modulation du travail de sortie ;
- l'étude de la stabilité des électrodes sous contraintes.

Afin d'obtenir de très hauts niveaux de transparence et de conduction électrique, des post-traitements souvent énergivores ou peu compatibles avec une industrialisation sont réalisés dans la littérature. Nous avons proposé trois alternatives (traitement acide B, compression et dépôt de PEDOT:PSS) qui permettent toutes une diminution de la résistance carrée de nos réseaux de Ag NF traités A d'au moins 30 %. Par ailleurs, pour répondre aux problématiques de rugosité du réseau et de manque d'adhésion des nanofils sur le substrat, la compression du réseau ou la réalisation de matériaux composites Ag NF-NP de ZnO ou Ag NF-polymères, se sont avérés être efficaces. Enfin, nous avons démontré la modulation du travail de sortie du réseau de Ag NF sur une large gamme d'énergie (près de 1 eV), jamais rapporté dans la littérature, en ayant aussi recours au dépôt de

matériaux de natures différentes sur le réseau de nanofils. Il ressort de ces études que la réalisation d'un matériau composite (Ag NF - NP d'oxydes ou polymères) ou la réalisation d'un post-traitement sur le réseau de Ag NF seul (immersion dans un bain d'acide HNO_3 ou compression en température) permet très souvent d'avoir une action sur plusieurs paramètres (rugosité, adhésion, travail de sortie, performances).

Ces travaux de thèse apportent des premiers éléments quant à la stabilité des électrodes à Ag NF. La littérature concernant le sujet fait cruellement défaut. Nous avons étudié différents environnements afin de cibler les facteurs de risque (PEDOT:PSS, irradiation lumineuse, flux de H_2S , humidité relative et température élevée) en proposant des premières idées d'amélioration. Les premiers résultats sont très encourageants. Même si la morphologie des nanofils est parfois modifiée, les propriétés de conduction électrique des réseaux de Ag NF ne sont dégradées qu'au contact prolongé (23 mois) avec le PEDOT:PSS. Par contre, les premiers essais de stabilité du réseau de Ag NF sous stress électrique ont révélé une dégradation du réseau de Ag NF très localisée sur les reprises de contact en or utilisées pour faciliter l'application d'une tension. Ceci révèle un vrai risque de vieillissement prématuré du réseau de Ag NF en fonctionnement qui devra être étudié plus en profondeur.

Comme seule l'intégration des réseaux de Ag NF dans des dispositifs fonctionnels peut définitivement valider leur potentiel, plusieurs applications ont été réalisées. Il s'est avéré que les électrodes à Ag NF ont parfaitement répondu à nos attentes. Nous sommes les premiers à avoir rapporté la réalisation de films chauffants (jusqu'à 55°C) et de capteurs capacitifs flexibles intégrant une électrode à Ag NF (et Cu NF dans le cas des capteurs capacitifs). Nous avons aussi fabriqué des cellules OPV, semi-transparentes ou non, qui démontrent des rendements de conversion similaires aux références intégrant l'ITO ou un film d'argent évaporé ($\eta = 2,9\%$). Des premiers modules (3 cellules en série - $5 \times 5\text{ cm}^2$) fonctionnels ont été réalisés, ce qui est très encourageant pour le futur des Ag NF dans le photovoltaïque. Enfin, nous avons montré que les photodétecteurs organiques peuvent aussi être une application possible pour nos électrodes à Ag NF. Un tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus pour les deux matériaux figure en page 185. Ces premières intégrations ont permis de confirmer la fonctionnalité des électrodes à Ag NF, beaucoup d'autres applications pourraient également être envisagées (électrochromes, blindage électromagnétique, etc.)

Outre les avancées significatives obtenues, ces travaux de thèse ont ouvert de nombreuses perspectives pour l'avenir des électrodes à nanofils métalliques, puisque nous avons pu dégager des axes d'amélioration importants pour cette technologie. Le premier aspect serait la réalisation d'une étude de stabilité des électrodes plus poussée. Comme il semble que les réseaux de Ag NF soient sensibles à certains environnements, il serait nécessaire de croiser les facteurs de risque déjà étudiés seuls et de déterminer les effets potentiellement synergiques de stress simultanés. De même, il serait crucial d'étudier la stabilité des électrodes dans les dispositifs en fonctionnement réel (contacts avec d'autres matériaux, niveaux de tension/courant appliqués différents, sollicitations électriques continue/alternative etc.).

Afin de mieux appréhender les mécanismes de vieillissement, particulièrement dans le cas du stress électrique, il serait intéressant de prendre du recul pour étudier plus en détail les propriétés de percolation du réseau de Ag NF. L'estimation de la quantité de nanofils participant activement à la conduction électrique pourrait permettre d'en apprendre plus

sur les problèmes de contact et de collecte de charges soulevés lors de l'étude de la stabilité sous sollicitation électrique.

De même, un gain de stabilité pourrait être envisagé avec la réalisation de matériaux hybrides avec les composés carbonés (Ag NF-NTC et/ou graphène). Il reste encore de belles perspectives de progression pour la technologie, ce qui laisse supposer que cette dernière pourrait rapidement atteindre une maturité suffisante pour envisager l'intégration des électrodes à Ag NF dans des dispositifs commerciaux.

Partie expérimentale

A.1 Nanofils de cuivre

A.1.1 Protocole de synthèse hydrothermale en autoclave

Le protocole utilisé est celui décrit par Huang et al. [88] et repris plus récemment par Kevin et al. [79]. Tous les réactifs provenant de Sigma Aldrich sont utilisés tels que reçus (CuCl_2 anhydre $\gg 99,995\%$; ODA $\gg 99,0\%$; Acide acétique glacial ACS $\gg 99,7\%$). L'eau déionisée (eau DI) est obtenue grâce au système Milli-Q : Millipore. Le détail du protocole expérimental est le suivant :

- le précurseur chlorure de cuivre anhydre CuCl_2 ($m = 0,13\text{ g}$) est mélangé à l'octadécylamine ODA ($m = 0,53\text{ g}$) en milieu aqueux (eau DI $V = 80\text{ mL}$) à température ambiante ;
- après quelques minutes d'agitation, le mélange est soniqué 45 min jusqu'à l'obtention d'une émulsion bleue claire comme le montre la Figure A.1 ;
- la solution est ensuite transférée dans un autoclave et chauffée à $160\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 140 h ;
- le refroidissement se fait naturellement jusqu'à la température ambiante.

Après réaction deux phases sont présentes : un surnageant épais jaune/rosé contenant quelques nanofils mais principalement de l'ODA et un dépôt rouge tapissant le fond de l'enveloppe en Téflon®.

A.1.2 Méthode de purification : lavages et traitement acétique glacial

Ne contenant que trop peu de nanofils par rapport à la quantité de matière organique, le surnageant est jeté. Les nanofils reposant dans le fond de l'enveloppe en Téflon® sont quant à eux récupérés avec de l'eau DI puis transférés dans une ampoule à décanter. Le lavage est basé sur un principe d'extraction grâce au passage des Cu NF de la phase aqueuse à la phase organique. Ainsi, de l'éthanol et de l'hexane sont ensuite ajoutés (solvants de qualité RS). Les nanofils initialement dans l'eau s'avèrent avoir plus d'affinité avec l'hexane. Le mélange trouble d'eau et d'éthanol, signe de la présence d'ODA, est retiré et le lavage est répété, en ajoutant à nouveau de l'eau et de l'éthanol. Cette étape est répétée jusqu'à l'obtention d'une phase limpide. La présence des trois solvants permet l'optimisation (lavage plus efficace) de cette étape de purification.

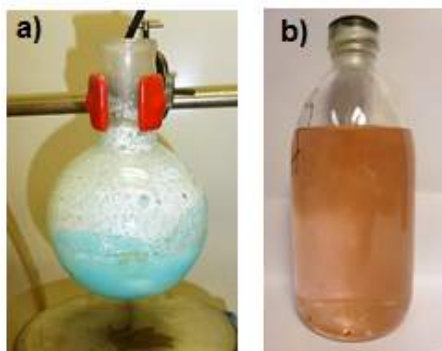


FIGURE A.1 – Photographies a) du mélange CuCl_2 , ODA et H_2O DI avant réaction, et b) d'une solution de 500 mL de Cu NF dispersés dans l'isopropanol après lavages.

Finalement, les nanofils sont dispersés dans 500 mL d'isopropanol (IPA) dégazé pour limiter leur oxydation. Une solution rouge est obtenue comme illustrée en Figure A.1. Toutefois, malgré de nombreuses étapes de lavage, beaucoup d'impuretés sont encore présentes, à la fois sur les nanofils et sur le substrat comme le montre le cliché MEB de la Figure A.2 a). Le traitement acide acétique glacial (AAG) développé initialement pour désoxyder les nanofils de cuivre en surface, s'avère aussi retirer toutes ces impuretés, laissant le substrat et les surfaces des nanofils lisses. Cette étape peut être effectuée sur la solution de nanofils ou par immersion de l'électrode après dépôt des objets.

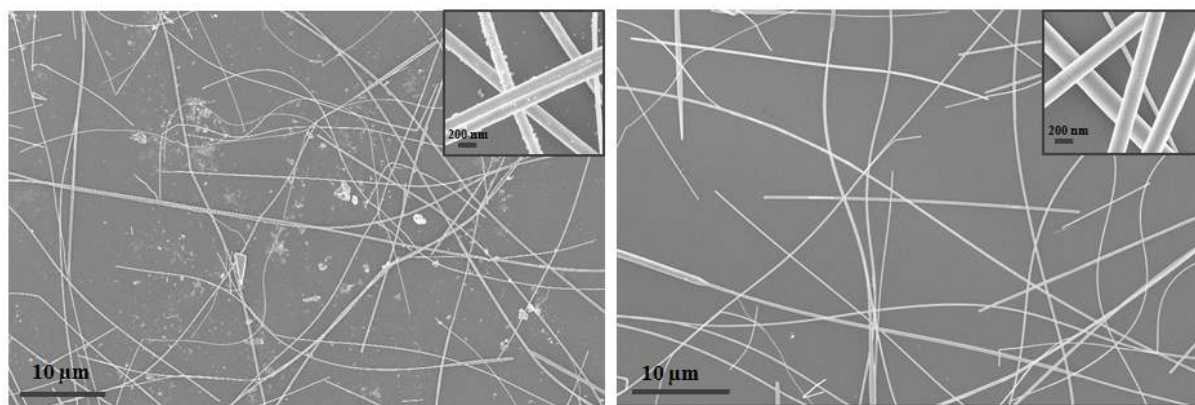


FIGURE A.2 – Clichés MEB de Cu NF lavés à l'eau, l'hexane et l'éthanol a) avant et b) après traitement AAG.

Deux voies ont été envisagées pour le traitement AAG :

☐ Traitement AAG de la solution

L'un des objectifs du traitement acide étant la désoxydation des objets, celui-ci doit être réalisé juste avant la fabrication des électrodes. Voici le protocole expérimental :

- la quantité de solution désirée (10 - 15 mL par tube) est centrifugée à une vitesse de 2000 tr/min (accélération = 1000 tr/min) durant 15 min ;
- une fois l'isopropanol (IPA) retiré, un volume d'AAG pur est ajouté directement sur les nanofils (rapport solution Cu NF:AAG de 1:1) ;

- après 10 min d'agitation manuelle, les tubes sont à nouveau centrifugés dans les mêmes conditions ;
- après avoir retiré l'AAG, les tubes sont remis à niveau à l'IPA, ce second lavage ayant pour but d'enlever tout résidu acide.

Le dépôt doit être fait rapidement car des traces d'AAG suffisent à complètement oxyder le Cu^0 en ions Cu^{2+} solubles, transformant les nanofils dispersés dans l'IPA en une solution bleue.

☐ Traitement AAG de l'électrode

Une autre possibilité consiste à immerger l'électrode après le dépôt des Cu NF dans un bain d'AAG pur durant 10 min. Avant d'être séchée sur plaque chauffante, un passage dans un second bain contenant de l'éthanol est nécessaire afin de retirer l'acide.

A.1.3 Morphologie des nanostructures formées

Les dimensions moyennes des nanofils ont été déterminées par comptage de 120 objets, comme l'illustrent les diagrammes statistiques de la Figure A.3. Les Cu NF présentent des diamètres moyens de 166 ± 82 nm et des longueurs moyennes de 128 ± 121 μm .

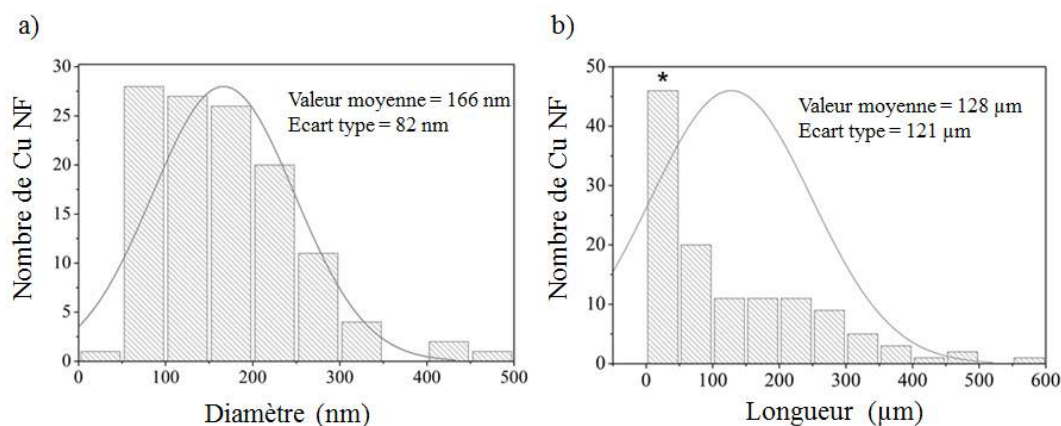


FIGURE A.3 – Distributions statistiques déterminées à partir de 120 Cu NF : a) du diamètre et b) de la longueur des Cu NF. La grande quantité de nanofils en b) (signalée par *) provient probablement de la coupure des objets lors des étapes de purification.

A.2 Nanofils d'argent

A.2.1 Synthèse polyol

La synthèse des Ag NF repose sur le procédé polyol. Dans cette partie expérimentale, seule l'étape de synthèse à l'échelle laboratoire des Ag NF sera décrite car le scale-up est le transfert à l'identique du protocole à des volumes plus importants. La suite du paragraphe détaille le protocole expérimental :

- mélange A : dans un monocol, 3,54 g de PVP (Fluka K30, $M_w = 40\,000$ g/mol) + 10 mg de NaCl (Sigma Aldrich ACS $\gg 99,0$ %) sont solubilisés à 120 °C dans 156 mL d'EG (Sigma Aldrich $\gg 99$ %) distillé, le mélange est agité à 600 tr/min jusqu'à dissolution des solides ;
- mélange B : en parallèle dans un tricol, 1,36 g d'AgNO₃ (Sigma Aldrich) sont solubilisés dans 80 mL d'EG à température ambiante et à l'abri de la lumière (tricol recouvert d'aluminium). Le mélange est agité à 800 tr/min durant 5 min puis l'agitation est coupée ;
- lorsque le mélange A (PVP+NaCl) est solubilisé, il est refroidi avec un bain de glace puis transféré dans deux seringues en verre de 100 mL (78 mL par seringue). À l'aide de deux pousse-seringues automatiques, le contenu des seringues est ajouté à la solution B (AgNO₃+EG). L'ajout se fait de façon reproductible d'une synthèse à l'autre grâce au contrôle du débit par les pousse-seringues. Le temps de coulée est de 8 min, à température ambiante, à l'abri de la lumière et sous agitation (700 tr/min). Les paramètres des pousse-seringues (Fischer Scientific) sont les suivants : débit = 600 mL/h ; volume = 81 mL ;
- pendant, l'étape d'addition, la température du bain d'huile ayant servi pour la dissolution du mélange A est augmentée de 120 °C à 160 °C ;
- lorsque la température du bain est égale à 160 °C, le tricol contenant le milieu réactionnel est immergé, sous très faible agitation (60 tr/min) Un réfrigérant est placé sur le col central ; les deux autres entrées sont laissées ouvertes 10 min puis bouchées ;
- dès l'immersion du tricol, un abaissement de la température du bain a lieu, le temps de réaction est de 60 min après retour à 160 °C ;
- après 60 min de réaction le mélange est laissé à refroidir naturellement.

A.2.2 Une méthode de purification originale : la décantation

La solution obtenue directement après synthèse est un mélange de nanostructures d'argent suspendues dans l'éthylène glycol. Seuls les nanofils nous intéressant, un protocole de double décantation a été mis en place ; suivi par deux lavages en centrifugeuse afin de retirer l'excès de matière organique. Le détail des étapes de lavages est le suivant :

- une fois la solution refroidie après 60 min de réaction, le contenu du tricol est versé dans une éprouvette graduée puis redispersé équitablement dans trois cristallisoirs de 6,5 cm de diamètre, représentant une hauteur de liquide de 2 cm et laissé à décanter ;

- après deux jours, le surnageant est retiré précautionneusement à la pipette et mis de côté, le solide gris tapissant le fond des trois cristallisoirs est lui récupéré avec 200 mL de méthanol ;
- les 200 mL de solution de Ag NF en suspension dans le méthanol sont à nouveau versés équitablement dans trois cristallisoirs (de 6,5 cm de diamètre) soit 66,6 mL par cristallisoir. La solution est laissée à décanter pendant 20 h ;
- après 20 h de décantation, le surnageant est cette fois-ci récupéré précautionneusement à la pipette.

Deux lavages acétone sont ensuite effectués pour retirer les résidus organiques :

- dans chaque tube de centrifugation, la solution de Ag NF dispersés dans le méthanol est mélangée à de l'acétone (rapport Ag NF dans le méthanol/acétone de 1:2). Après agitation manuelle (5 min), les tubes sont centrifugés à une vitesse de 2000 tr/min durant 20 min ;
- après le premier lavage acétone, le surnageant est retiré et jeté, du méthanol puis de l'acétone sont ajoutés en conservant le rapport 1:2. Les tubes sont de nouveau centrifugés à 2000 tr/min pendant 20 min. Pour information, il est important de mettre du méthanol car l'acétone seule entraîne l'agglomération des nanofils ;
- de la même façon, le surnageant est jeté et les culots sont récupérés dans 200 mL de méthanol.

Le schéma de la Figure A.4 permet de récapituler ces deux étapes de décantation successives.

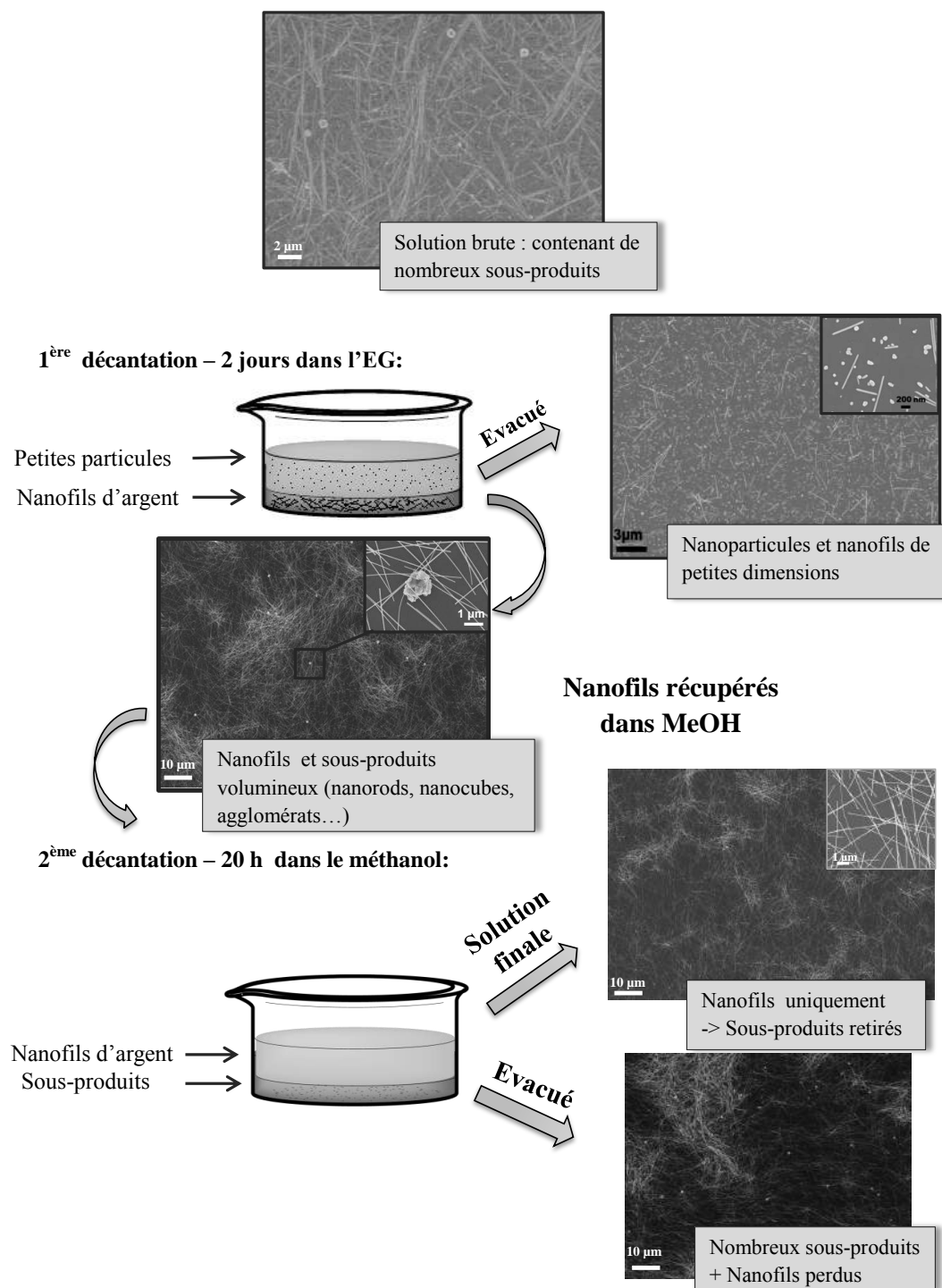


FIGURE A.4 – Schéma récapitulatif des différentes étapes de décantation successives des synthèses de Ag NF.

A.2.3 Amélioration de la conductivité électrique des électrodes : traitement acide nitrique de la solution et/ou de l'électrode

Pour terminer la purification, un dernier lavage à l'acide nitrique HNO_3 est effectué. De la même façon, ce traitement acide peut s'appliquer sur la solution de nanofils ou sur l'électrode après dépôt des objets :

☐ Traitement acide de la solution : Traitement A :

- dans chaque tube de centrifugation la solution de Ag NF dispersés dans le méthanol est mélangée à de l'eau DI et de l'acide nitrique HNO_3 à 5 % molaire dans un ratio 1:2:1,2 ;
- après 5 min d'agitation manuelle, les tubes sont centrifugés 15 min à une vitesse de 5000 tr/min ;
- afin de retirer tout résidu d'acide, un second lavage est réalisé : après retrait du surnageant les tubes sont remplis avec du méthanol et de nouveau centrifugés dans les mêmes conditions ;
- enfin, le surnageant est jeté et le culot de chaque tube est récupéré dans 8 mL de méthanol.

☐ Traitement de l'électrode après dépôt des nanofils : Traitement B

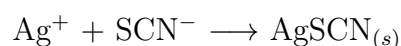
- l'électrode (quel que soit le substrat) est immergée dans un bain d'acide HNO_3 à 5 % molaire durant 15 min ;
- l'électrode est ensuite rincée dans un bain d'éthanol puis séchée sur plaque chauffante à 80 °C.

A.2.4 Détermination de la concentration de Ag NF en solution par dosage

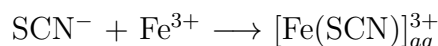
Avec la mise en place de la décantation, nous avons cherché à connaître le rendement des synthèses de nanofils d'argent. Pour ce faire, la solution de nanofils obtenue après décantation a été dosée par argentimétrie, de même que le surnageant et les différents restes récupérés lors des transferts.

☐ Principe de dosage :

- par réaction avec HNO_3 à 33 % en volume, les nanofils sont transformés en ions Ag^+ ;
- du thiocyanate de potassium (KSCN), présent en solution sous forme d'ions SCN^- et K^+ est ajouté à la burette. L'apparition d'un précipité blanc traduit la formation du complexe AgSCN ;



- une fois tous les ions Ag^+ complexés, les ions SCN^- en large excès réagissent avec les ions Fe^{3+} provenant de l'indicateur coloré, l'alun de fer ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$). L'apparition d'une couleur rose/saumon, caractéristique des complexes de fer, est donc le signe que l'équivalence est atteinte ;



À l'équivalence :

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{KSCN}} .$$

✧ Protocole de dosage par pesée :

- la masse totale de solution décantée m_s et son volume V_s sont pesés précisément ;
- à une masse m_1 prélevée, environ 2 mL d'acide HNO_3 (33 %) sont ajoutés ;
- après plusieurs heures voire jours, de l'eau DI (environ 20 mL) et de l'alun de fer sont ajoutés (quelques gouttes) ;
- ce mélange est titré avec une solution de KSCN à 0,001 M ;
- lorsque le précipité blanc disparaît pour laisser place à une solution légèrement rose, l'équivalence est atteinte, le volume équivalent est relevé.

✧ Estimation de la concentration de la solution décantée et du rendement de synthèse

En premier lieu, il est nécessaire de calculer la masse d'argent attendue si le rendement de la synthèse est de 100 %. La masse molaire de $M_{(\text{AgNO}_3)}$ est de 169,87 g/mol, la masse de chacun des éléments constitutifs dans une mole de AgNO_3 peut donc être déduite et leur pourcentage massique calculé de la façon suivante :

$$\%_{\text{massique}} = \frac{m_i}{M_{\text{AgNO}_3}} \times 100$$

D'où :

$$\begin{aligned} m_{(\text{Ag})} &= 107,87 \text{ g} \implies \%m_{(\text{Ag})} = 63,5 \% \\ m_{(\text{O})} &= 47,98 \text{ g} \implies \%m_{(\text{O})} = 28,25 \% \\ m_{(\text{N})} &= 14,01 \text{ g} \implies \%m_{(\text{N})} = 8,25 \% \end{aligned}$$

Ainsi, si 1,36 g de AgNO_3 ont été introduits, la masse d'argent initiale est de $m_{\text{initiale}} = 0,86 \text{ g}$.

Le schéma de la Figure A.5 récapitule le principe du dosage. Avec le volume équivalent (V_{eq}) et la concentration en KSCN il est possible de remonter à la quantité d'argent (m_{Ag}) présente dans la masse m_1 .

$$m_{\text{Ag}} \text{ dans } m_1 = [\text{KSCN}] \times V_{eq} \times M_{\text{Ag}}$$

De façon simple, sachant qu'il y a m_{Ag} dans la masse m_1 prélevée, il est facile de calculer la masse totale d'argent, $m_{\text{Ag}_{\text{totale}}}$, présente dans la solution décantée de masse

initiale m_s .

$$m_{Ag_{totale}} \text{ dans } m_s = \frac{m_s \times m_{Ag}}{m_1}$$

Le dosage a été effectué plusieurs fois (plusieurs masses ont été prélevées afin d'être titrées) et s'avère reproductible. La procédure est exactement la même pour le dosage du surnageant et celui d'éventuels restes. En connaissant le volume total initial, il est possible de déterminer la concentration en argent de la solution obtenue après décantation :

$$[Ag] = \frac{m_{Ag_{totale}}}{V_s} \text{ en g/L}$$

En moyenne la concentration de nos solutions de Ag NF brutes est de l'ordre de 2 g/L. Enfin, il est possible de déterminer le rendement de la synthèse, défini comme :

$$\eta = \frac{m_{Ag_{totale}}}{m_{Ag_{initiale}}}$$

Pour notre exemple le rendement est donc de 44 %.

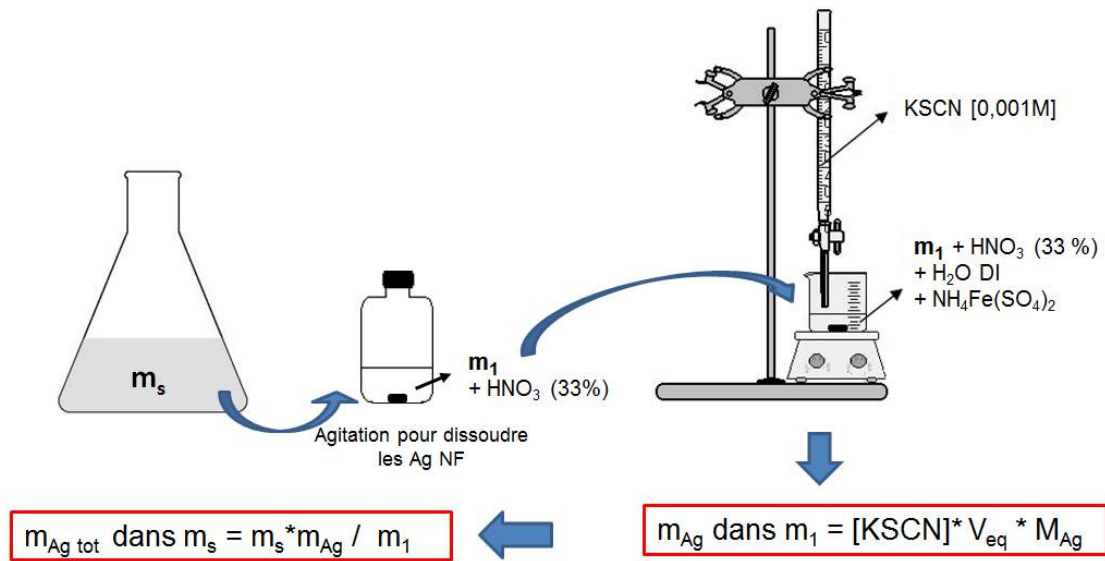


FIGURE A.5 – Schéma illustrant le principe du dosage par pesée.

Le dosage de la quantité d'argent en solution est aussi possible par spectrométrie d'absorption atomique. Les nanofils sont également dissous dans de l'acide concentré avant analyse. Les concentrations déterminées sont en accord avec celles obtenues par dosage colorimétrique.

A.2.5 Méthodes de fabrication des électrodes

Deux voies de dépôt sont utilisées dans le laboratoire, chacune présentant ses avantages et ses inconvénients.

❏ Dépôt à la tournette

Les conditions établies pour le dépôt des Ag NF à la tournette (marque Laurell Technologies WS-650 Mz NPP) sont les suivantes :

- temps de dépôt : 20 s ;
- vitesse de rotation : 1500 tr/min ;
- substrats nettoyés aux ultrasons dans l'acétone puis l'éthanol avant dépôt.

La solution est déposée en cours de rotation, environ 0,2 mL sont déposés rapidement puis un nombre de gouttes variable est ajouté selon la densité de réseau voulue. Le nombre de dépôt effectué dépend à la fois de la concentration en nanofils de la solution, mais aussi du couple transmittance/résistance désiré. La taille des plaques est limitée, bien que des substrats 10 x 10 cm² puissent tenir par aspiration sur le plateau tournant, pour obtenir une homogénéité respectable le mieux est de ne pas dépasser 2,5 x 2,5 cm².

❏ Dépôt par nébulisation

Le spray utilisé, de marque Sonotek, est représenté en Figure A.6 a). Pour des raisons de sécurité et de propreté l'appareil est installé dans une salle blanche. Le principe de fonctionnement est le suivant : la solution passe dans une tête ultrasonique qui vibre à une fréquence de 120 kHz grâce à une céramique piézo-électrique, créant ainsi un nuage de très fines gouttelettes. Le choix de la fréquence de vibration propre à la tête permet de contrôler la taille de ces gouttes et doit s'adapter aux encres à imprimer.

Le nuage de gouttelettes est ensuite plaqué sur le substrat par un jet d'air dont la pression est contrôlée. Le substrat est quant à lui maintenu plaqué par aspiration sur une sole chauffante, dont la température est fixée par l'opérateur. Celle-ci est déterminée en fonction du point d'ébullition du solvant dans lequel les nanofils sont dispersés, l'objectif étant son évaporation rapide pour éviter le dépôt en forme de goutte (effet souvent nommé « goutte de café »).

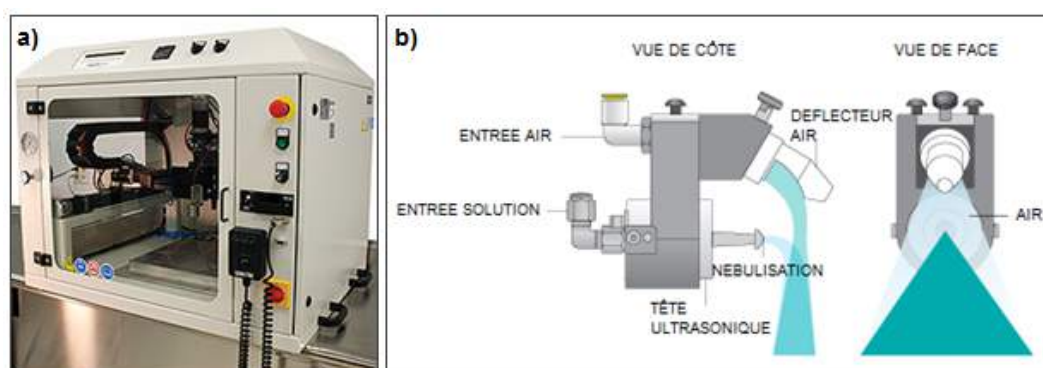


FIGURE A.6 – a) Photographie du spray Sonotek. b) Schéma de la tête de nébulisation.

La tête se déplace au-dessus du substrat selon un déplacement en x et en y permettant de balayer de grandes surfaces (taille maximale = 30 × 30 cm²). La hauteur z de la tête reste fixe pour avoir un cône de balayage de l'ordre du centimètre. Tout le processus de dépôt est automatisé, chaque paramètre (surface, nombre de passage, vitesse de balayage, débit, pression d'air, etc.) est préalablement défini dans un programme. Une rotation de

90° entre chaque balayage est réalisée afin d'assurer la bonne homogénéité du dépôt.

De façon pratique, les nanofils sont sprayés dans le méthanol ou dans l'eau selon le besoin et la nature des couches inférieures. Les conditions de dépôt sont donc différentes. Dans tous les cas, afin d'obtenir un dépôt homogène (en minimisant la quantité d'objets déposés à chaque passage) la solution doit être diluée avant utilisation, au moins 5 voire 10 fois. Ceci conduit à des concentrations en Ag NF de l'ordre de 0,2 à 0,4 g/L. Les paramètres de dépôt sont reportés dans le tableau suivant :

Conditions expérimentales	Nanofils dans MeOH	Nanofils dans H ₂ O
Température sole	77 °C	110 °C
Pression	4 bar	2 bar
Débit	0,75 mL/min	0,50 mL/min
Vitesse	25 mm/sec	50 mm/sec

TABLE A.1 – Conditions expérimentales utilisées pour déposer des Ag NF en fonction du solvant utilisé.

Notons que les substrats sont préalablement nettoyés à l'acétone ULSI et un plasma finish (100 ml d'oxygène/min, 120 W, 90 s) est réalisé afin d'augmenter l'hydrophilie de la surface, améliorant ainsi la qualité du dépôt.

A.3 Réalisation des dispositifs fonctionnels

A.3.1 Cellules solaires organiques

✧ Structure inverse - électrode inférieure à Ag NF

- substrat PEN : dégraissage solvants et plasma finish (100 ml d'oxygène/min, 120 W, 90 s) ;
- évaporation sous vide (bâti RIBER) de contacts chrome (10 nm) - or (40 nm) ;
- dépôt par spray d'une solution de Ag NF traités A diluée 5 fois dans le méthanol ;
- compression mécanique de l'électrode entre deux feuilles de téflon durant 15 min à 6 t et 100°C ;
- dépôt de NP de ZnO (EIL) : solution à 6 % massique dans l'éthanol. conditions tournette : 1000 tr/min - 30 s ;
- nettoyage des reprises de contact au coton-tige imprégné d'isopropanol (IPA) ;
- recuit à 140 °C durant 5 min ;
- dépôt de couche active (mélange de P3HT/PCBM dans un rapport massique de 1/0,88). solvant : mélange d'orthodichlorobenzène (oDCB - 93 % en volume) et de methyl-naphtalène (7 %). conditions tournettes : 1500 tr/min pendant 30 sec (accélération 4) ;

- recuit à 50 °C durant 5 min ;
- nettoyage des reprises de contact au coton-tige imprégné d'oDCB ;
- recuit à 120°C durant 10 min ;
- dépôt de PEDOT:PSS (Heraeus HTL solar) : conditions tournette : 1500 tr/min pendant 23 s puis 3000 tr/min pendant 25 s (60 nm) ;
- nettoyage des reprises de contact au coton-tige imprégné d'isopropanol (IPA) ;
- recuit à 120°C durant 10 min en boîte à gants ;
- dépôt de l'électrode supérieure en argent (100 nm) : évaporation sous vide (bâti RIBER) à 0,6 nm/s.

Dans le cas de la réalisation de cellules OPV en structure inverse dont l'électrode supérieure est en Ag NF, le protocole est quasiment identique, la dernière étape d'évaporation d'une couche continue d'argent est simplement remplacée par un dépôt de Ag NF au spray (conditions identiques à celles du dépôt en tant qu'électrode inférieure).

La mesure J-V des performances des cellules OPV est effectuée sous AM 1.5G illumination à 1000 W m^{-2} . La surface active est de $0,28 \text{ cm}^2$ quand les Ag NF sont l'électrode inférieure et de $0,1256 \text{ cm}^2$ quand les Ag NF sont l'électrode supérieure et qu'un masque de diamètre 4 mm est utilisé.

A.4 Tableau récapitulatif des résultats obtenus

Caractéristiques	Ag NF	Cu NF
Volume synthèse	jusqu'à 2,5 L	80 mL
Méthode de dépôt	Spray ($30 \times 30 \text{ cm}^2$)	Transfert ($3,5 \times 3,5 \text{ cm}^2$)
Post-traitements	Traitement A (HNO_3)	Traitement AAG
Couples $R_{\square}/T(550)$	$50 \Omega / \square @ 91 \%$ + Traitement B : $\Delta R/R = -30 \%$ + Compression (6 t) : $\Delta R/R = -60 \%$ + PEDOT:PSS : $\Delta R/R = -60 \%$	$55 \Omega / \square @ 94 \%$ \ \ \
Rugosité	$R_{\text{rms}} = 36 \text{ nm}$; $Z_{\text{max}} = 346 \text{ nm}$ + Compression (6 t - 100°C) : $R_{\text{rms}} = 21 \text{ nm}$; $Z_{\text{max}} = 251 \text{ nm}$ + NP de ZnO : $R_{\text{rms}} = 22 \text{ nm}$; $Z_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$ + PEDOT:PSS : $R_{\text{rms}} = 21 \text{ nm}$; $Z_{\text{max}} = 247 \text{ nm}$ + PS : $R_{\text{rms}} = 6 \text{ nm}$; $Z_{\text{max}} = 76 \text{ nm}$	$R_{\text{rms}} = 320 \text{ nm}$; $Z_{\text{max}} = 4 \mu\text{m}$ \ \ \ \
Modulation de Wf	de - 0,8 à + 0,2 eV	\
Stabilité des électrodes :		
\square À l'air	$\Delta R_{\square}/R_{\square} : + 80 \%$ en moyenne après 25 mois	$\Delta R_{\square}/R_{\square} : + 2240 \%$ en moyenne après 8 mois
\square En enceinte climatique (T($^\circ\text{C}$) - HR (%))	38-90 : $\Delta R_{\square}/R_{\square} : - 20 \%$ en moyenne 60-90 : $\Delta R_{\square}/R_{\square} : + 80 \%$ en moyenne	\ \
\square Sous flux de H_2S (50 ppm)	$\Delta R_{\square}/R_{\square} : 0 \%$	\
\square Au contact de PEDOT:PSS	$\Delta R_{\square}/R_{\square} : + 260 \%$ après 23 mois	+ 196 % en moyenne après 8 mois
\square Sous irradiation lumineuse	$\Delta R_{\square}/R_{\square} : - 30 \%$ en moyenne après 120 h	\
Intégrations réussies		
Films chauffants	$7 \text{ V} \Rightarrow 55^\circ\text{C}$	\
Capteurs capacitifs tactiles	150 cm^2 - 4 électrodes localisées	9 cm^2 - sans localisation
Cellules OPV	$\sim 3 \%$ (standard et inverse)	Non fonctionnelles
OPD	Fonctionnels - peu reproductible	\

TABLE A.2 – Récapitulatif des principaux résultats obtenus dans ces travaux sur l'élaboration d'électrodes transparentes à nanofils.

Annexe B

Notion de résistance carrée et mesure quatre pointes

Afin de comparer les performances opto-électroniques des électrodes transparentes conductrices, deux grandeurs de référence sont utilisées : la résistance carrée (R_{\square}) et la transmittance (T).

La résistance carrée est directement liée à la résistivité électrique du film. Appelée "Sheet Resistance " en anglais (où "sheet" signifie "feuille"), cette grandeur n'est utilisable que pour des films minces, considérés de ce fait comme des entités à deux dimensions. C'est une résistance de surface : le courant circule le long du plan du film (horizontalement) et non pas verticalement. Dénommée résistance par carré ou simplement résistance carrée en français, cette grandeur permet de s'affranchir des dimensions du film puisque ce n'est autre que la résistance mesurée entre deux contacts parfaits situés sur les côtés opposés d'un carré théorique, la taille de ce carré n'étant pas importante. Son unité devrait donc être le Ohm, cependant pour éviter toute confusion avec la résistance, l'unité spécifique de résistance carrée est le Ohm/carré ou Ω/\square .

De façon générale la résistance d'une couche est définie par l'équation B.1, les différents paramètres dimensionnels étant définis dans la Figure B.1

$$R = \rho \times \frac{L}{S} = \rho \times \frac{L}{eW} \quad (\text{B.1})$$

avec ρ la résistivité, L la longueur, S la surface, W la largeur et e l'épaisseur.

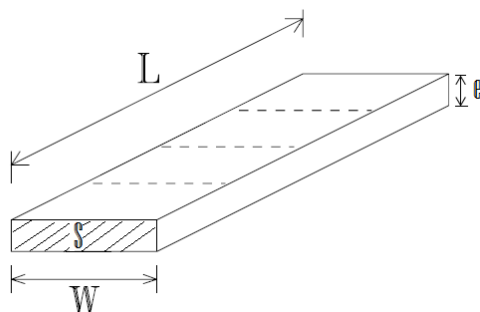


FIGURE B.1 – Schéma explicitant les grandeurs caractéristiques.

La relation reliant la résistance à la résistance carrée est détaillée en équation B.2 ; d'après la définition de cette dernière faite précédemment, le rapport L/W peut être

considéré comme le nombre de carrés (de n'importe quelle taille) dans le matériau. On comprend donc mieux l'appellation française de "résistance par carré".

$$R = \frac{\rho}{e} \times \frac{L}{W} = R_{\square} \times \frac{L}{W} \quad (\text{B.2})$$

Ainsi après mesure de la résistance carrée il est donc possible, dans le cas de couches minces d'épaisseur uniforme de remonter à la valeur de résistivité du matériau uniquement par multiplication par l'épaisseur. Ceci n'est cependant pas possible avec les réseaux aléatoires de nanofils métalliques puisqu'ils ne consistent pas une couche homogène en épaisseur.

De façon pratique, la détermination d'une résistance se fait par la mesure de la chute de tension aux bornes de celle-ci suite à l'injection d'un courant calibré. L'instrument de mesure (un multimètre) comporte donc à la fois un générateur de courant et un voltmètre. La résistance carrée est mesurée expérimentalement via un appareil quatre pointes (4P) qui, contrairement à la mesure 2 pointes, permet de s'affranchir des résistances parasites dues aux fils de contact. Ainsi, quatre pointes alignées et équidistantes sont appliquées par simple pression sur la surface de l'échantillon à analyser comme illustré en Figure B.2. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. La mesure de la tension aux bornes des deux pointes centrales permet de déterminer la résistance carrée R_{\square} grâce à la relation B.3 suivante :

$$\frac{V}{I} = RCF \times R_{\square} \quad (\text{B.3})$$

D'où la définition de la résistance carrée suivante :

$$R_{\square} = RCF \times \frac{V}{I} \quad (\text{B.4})$$

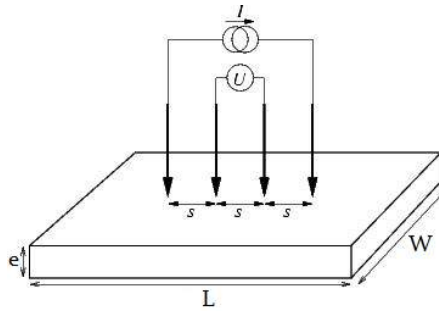


FIGURE B.2 – Schéma de principe pour la mesure quatre pointes.

Le RCF (Resistivity Correction Factor) est un coefficient correctif sans dimension caractéristique de la géométrie de l'échantillon, de son épaisseur et de la position des pointes lors de la mesure. Le RCF est fonction de la répartition des lignes de champ sous les pointes. Si la distance entre les pointes est très petite par rapport à la surface mesurée (considérée comme infinie) le RCF est de 4,532. Typiquement, dans notre cas pour des électrodes de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ le RCF utilisé est de 4,414. Ainsi la valeur de résistance carrée obtenue prend déjà en compte la dimension de l'échantillon, ce qui rend les valeurs comparables quelle que soit la taille substrat.

Annexe C

Notion de transmittance et mesure par spectroscopie UV-Vis-PIR

Le spectromètre utilisé pour la mesure de transmittance est le modèle Cary 5000 de la marque Varian. Il fonctionne en double faisceaux. Le domaine spectral couvert s'étend de 175 à 3500 nm grâce à l'utilisation de deux lampes : une lampe au deutérium dans le domaine de l'UV et une lampe à filament de tungstène dans le visible. Pour les mesures de transmittance totale et de réflectance, une sphère d'intégration est montée sur l'appareil.

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique atteint un objet, certaines longueurs d'onde sont absorbées tandis que d'autres sont réfléchies par l'objet. Une partie du rayonnement peut aussi être transmise à travers l'objet si celui-ci est plus ou moins transparent. Ainsi la transmittance totale est la quantité de lumière transmise par rapport à la quantité de lumière incidente (Figure C.1). Par exemple :

Lumière incidente	100 %
– Absorbance	1 %
– Réflectance	3 %
= Transmittance totale =	96 %

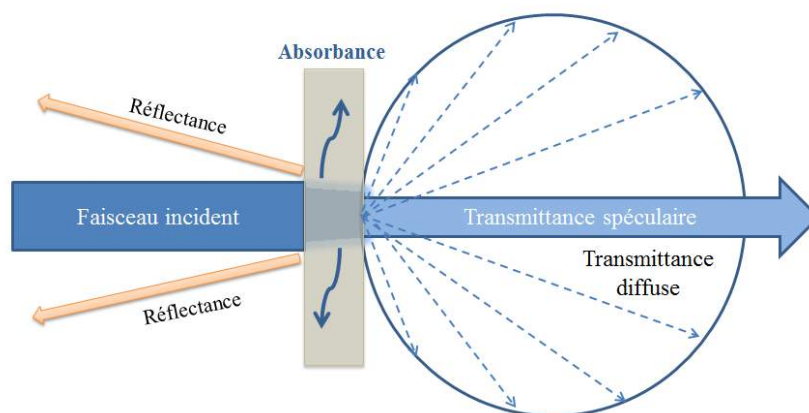


FIGURE C.1 – Interactions entre la lumière incidente et un objet.

L'intensité de lumière qui traverse un matériau est formée d'une composante directe dirigée et d'une composante diffuse. En fonction des matériaux les effets sont différents selon la distribution angulaire de la composante diffuse. Deux phénomènes nettement différents peuvent être perçus par l'œil humain, la diffusion aux petits angles (la clarté) et sur un domaine angulaire élargi (le haze). Lorsque la lumière est diffusée uniformément dans toutes les directions, la notion de haze intervient. Ceci provoque une atténuation de contraste et une image d'apparence trouble et terne (Figure C.2 a)). C'est le phénomène observé lors des pics de pollution. La norme ASTM D 1003 définit le voile comme étant la quantité de lumière qui dévie en moyenne de plus de $2,5^\circ$ par rapport au faisceau de lumière incident. Le haze est exprimée en pourcentage.

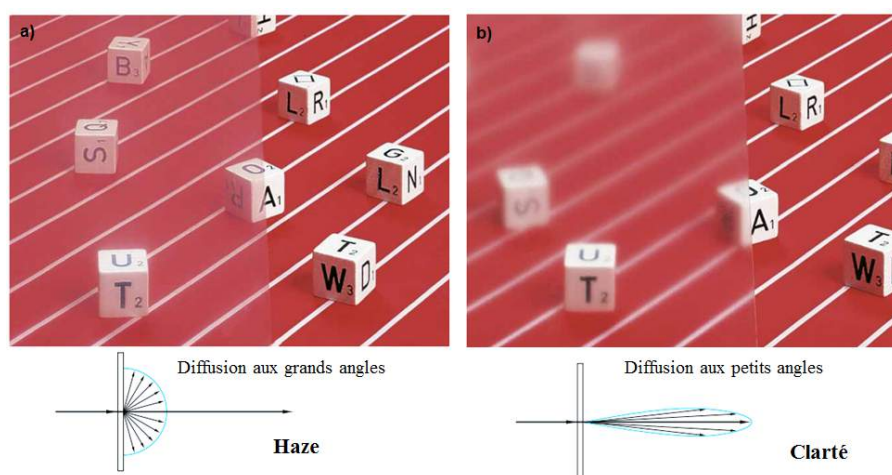


FIGURE C.2 – a) Notion de haze b) Notion de clarté.

La clarté fait quant à elle référence à la lumière diffusée dans un angle étroit (inférieur à $2,5^\circ$) avec haute concentration (Figure C.2 b)). Cet effet décrit très bien comment de très fins détails peuvent être vus à travers l'échantillon.

Annexe D

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les caractérisations MEB sont réalisées sur l'appareil LEO - 1530 VP (FEG).

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Un très fin pinceau d'électrons (primaires) balaye l'échantillon et permet à partir des électrons secondaires émis de former une image point par point. Des images tridimensionnelles de la surface analysée sont ainsi obtenues, avec une résolution pouvant atteindre quelques nm et une très grande profondeur de champ [226]. Le principe de fonctionnement est présenté sur la Figure D.1.

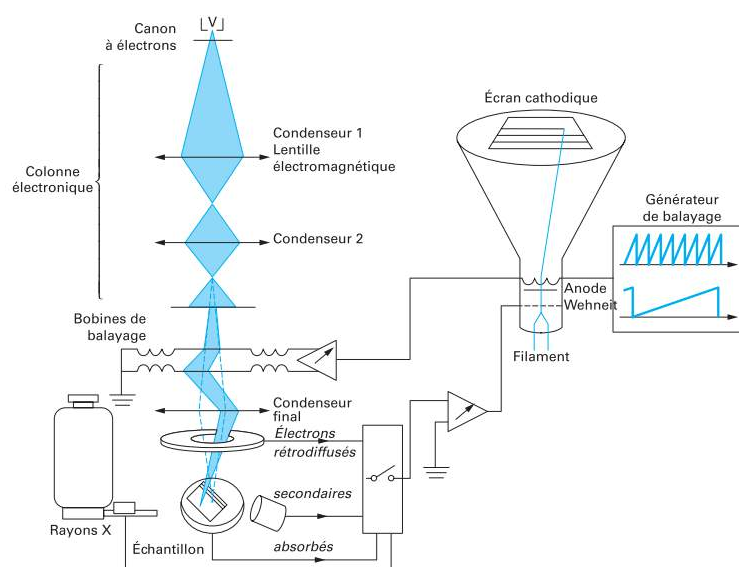


FIGURE D.1 – Schéma de principe du fonctionnement d'un Microscope Électronique à Balayage [226].

La MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface (Figure D.2). Toutefois il est aussi possible d'obtenir des observations complémentaires (analytiques, cristallographiques, magnétiques et électriques).

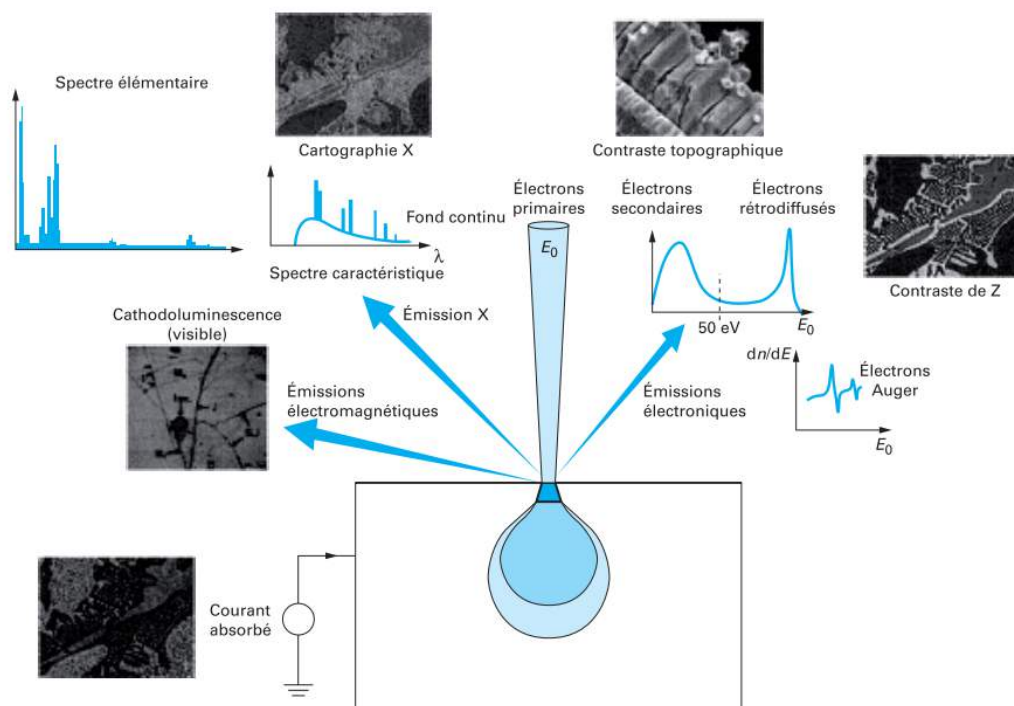


FIGURE D.2 – Schéma des principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [226].

Ainsi les clichés MEB présentés dans le manuscrit résultent des interactions entre le faisceau d'électrons primaires avec les électrons secondaires. Les cartographies présentées ont été obtenues par analyses des rayons X émis. En effet, lors de l'interaction inélastique d'un électron primaire avec un électron de niveau de cœur, un atome peut être ionisé. Un électron des niveaux supérieurs vient combler le niveau profond laissé vacant, ce qui cause l'émission d'un photon X. L'analyse dispersive en énergie (EDX) de ces rayons X permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon.

Annexe E

Microscopie en champ proche

E.1 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les mesures AFM sont réalisées sur l'équipement Bruker® Innova en mode *tapping*. Une pointe montée sur un levier parcourt la surface. Un laser est orienté à l'extrémité du levier et se réfléchit sur une photodiode. La fréquence d'excitation du levier et son amplitude sont fixées par un piézoélectrique et une amplitude de consigne est donnée à l'asservissement [227]. La Figure E.1 illustre le principe de fonctionnement de l'AFM. Ainsi, un changement de topographie lors du balayage induit un décalage de la fréquence de résonance. Si l'amplitude d'oscillation mesurée devient inférieure la valeur de consigne, la photodiode le détecte et l'asservissement modifie la hauteur z de vol de la pointe pour retrouver une valeur proche de la consigne.

De cette façon, à la fin du balayage il est possible dresser une carte $\Delta z = f(x,y)$, où Δz est la variation de hauteur de vol en fonction des paramètres spatiaux x et y .

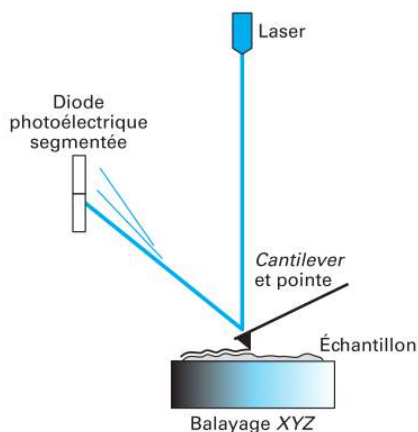


FIGURE E.1 – Schéma de principe du fonctionnement d'un AFM [227].

E.2 Microscopie à sonde Kelvin (KPFM)

Le mode KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) est un mode spécial de l'AFM destiné à mesurer non plus la topographie de l'échantillon mais ses propriétés électroniques. Pour cela un mode particulier, que nous allons détailler, permet de rendre la pointe sensible au potentiel de surface des échantillons, c'est à dire à leur travail de sortie. Les mesures ont été effectuées sur l'appareil Dimension 3100 de la marque Bruker de la Plateforme de Nanocaractérisation (PFNC) de Minatec - CEA Grenoble.

✧ Principe de fonctionnement

Comme le montre la Figure E.2 a), lorsque deux matériaux aux travaux de sortie différents sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi s'égalisent, ce qui conduit à l'apparition d'une différence de potentiel entre eux. En modulant temporellement la distance entre les surfaces des matériaux, un courant de même fréquence est créé. Ce courant peut être annulé si une différence de potentiel égale à la différence des travaux de sortie est appliquée. Si l'un des matériaux est un échantillon de référence au travail de sortie connu, alors la mesure de la tension annulant le courant périodique permet de déduire le travail de sortie de l'échantillon à mesurer (Figure E.2 b)).

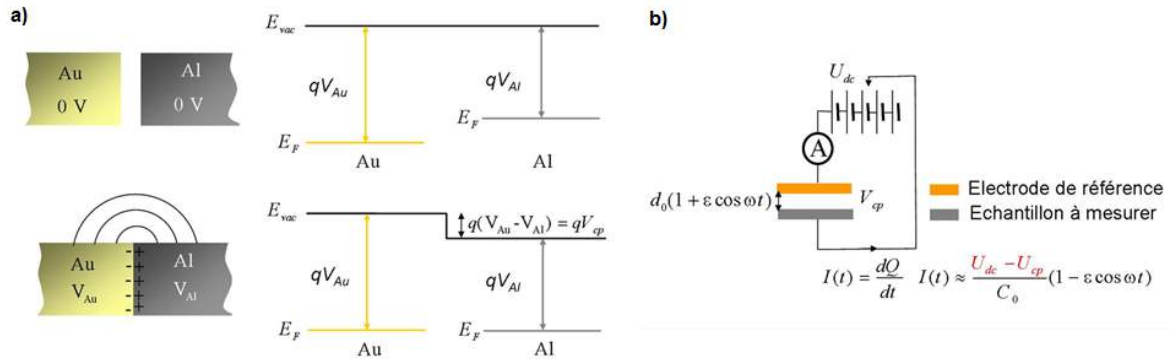


FIGURE E.2 – Schéma de principe de mesure du travail de sortie par sonde de Kelvin (d'après la documentation de D. Mariolle et N. Chevalier) a) établissement d'un potentiel à la mise en contact de matériaux de travaux de sortie différents; b) circuit électrique permettant la mesure de la différence de travaux de sortie.

Ainsi, le KPFM est l'adaptation du principe de la sonde de Kelvin à l'AFM. Dans sa mise en œuvre la plus simple, la pointe effectue deux passages en KPFM : le premier passage enregistre la topographie de la surface, et le seconde mesure la différence de potentiel entre la surface et la pointe [228]. L'astuce expérimentale consiste à relever la pointe entre les deux passages d'une certaine hauteur (appelée hauteur de Lift) tout en reproduisant la topographie enregistrée au premier passage. Ces deux étapes sont représentées dans la Figure E.3.

La mesure lors du premier passage correspond au mode *tapping* détaillé dans la partie traitant du fonctionnement AFM (l'excitation de la pointe est mécanique). Par contre, lors du second passage, l'excitation de la pointe n'est plus mécanique mais électrique. La force électrostatique s'exerçant sur la pointe comporte un terme fixe, un terme à la fréquence fondamentale et des harmoniques. Le terme à la fréquence fondamentale est proportionnel à la différence de travaux de sortie. Ainsi, en appliquant une tension égale à

cette différence, la composante fondamentale de l'oscillation de la pointe peut être annulée. Un asservissement maintient nulle l'amplitude d'oscillation, ce qui permet de connaître le travail de sortie en chaque point de l'échantillon [207].

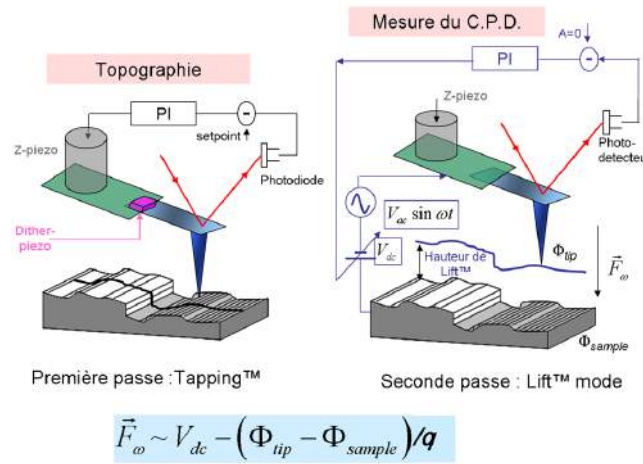


FIGURE E.3 – Schéma du principe de fonctionnement du KPFM.

✧ Protocole de mesure

Cette méthode permet donc de mesurer une différence de travail de sortie entre le matériau étudié et une pointe AFM. Un étalonnage rigoureux de la pointe avant toute mesure est donc nécessaire. Afin d'être toujours dans les mêmes conditions atmosphériques, l'AFM et les échantillons sont placés dans une enceinte sous flux d'azote. Le protocole de mesure utilise deux échantillons de référence en aluminium et ruthénium conservés sous atmosphère sèche et consiste en cinq étapes, comme illustré sur la Figure E.4.

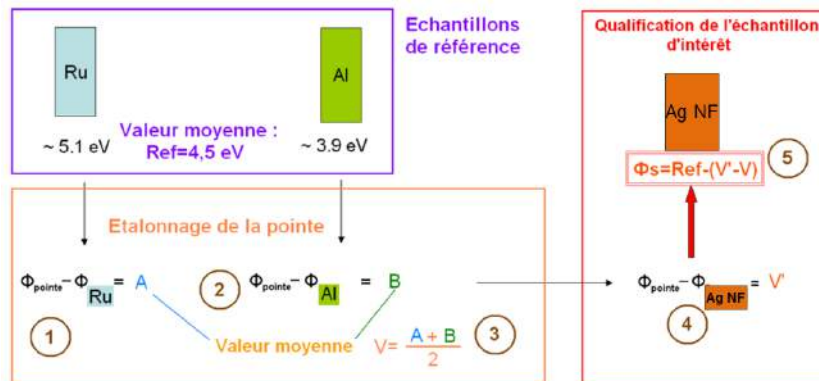


FIGURE E.4 – Protocole de mesure du travail de sortie par KPFM (d'après [207]).

- 1) Mesure de la différence de potentiel entre la pointe et la référence en Ru. Le travail de sortie du Ru est de 5,1 eV (mesure UPS préalable) ;
- 2) mesure de la différence de potentiel entre la pointe et la référence en Al. Le travail de sortie de l'Al est de 3,9 eV (mesure UPS préalable) ;
- 3) la moyenne des deux valeurs obtenues correspond à la moyenne des deux références, soit 4,5 eV ;
- 4) mesure de la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon d'intérêt ;
- 5) calcul par soustraction de la valeur du travail de sortie de l'échantillon.

Annexe F

Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Les caractérisations XPS ont été effectuées sur l'appareil NOVAS-KRATOS. La source monochromatique est la raie $K\alpha$ de l'aluminium.

La spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 3 nm à 10 nm. Cette technique est basée sur la photoémission. Lors de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons X ($h\nu=1486,6$ eV), les atomes d'un solide émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons, donc l'énergie cinétique est mesurée¹.

En effet, lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison (E_B) ; le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique (E_C). Le diagramme énergétique du phénomène est représenté par la Figure F.1.

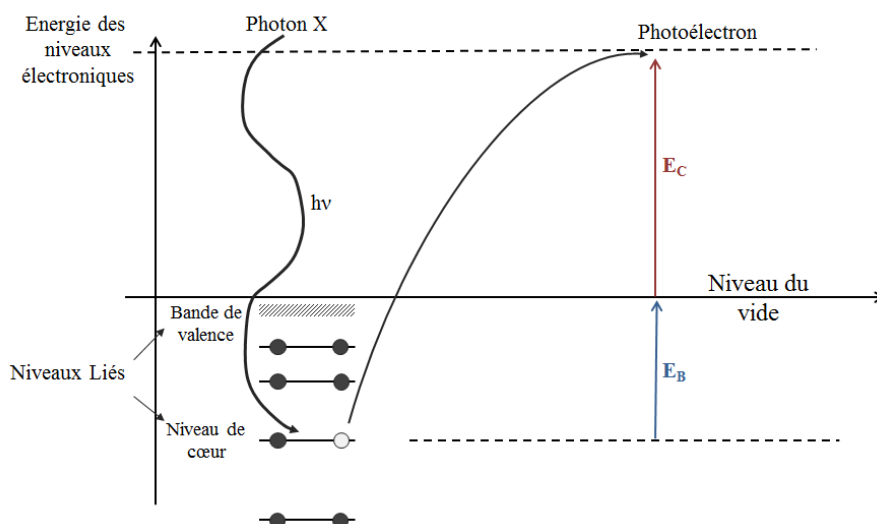


FIGURE F.1 – Diagramme énergétique de la photoémission.

1. <http://www.biophyresearch.com/technique-analyse/la-spectroscopie-de-photoelectrons-x/>

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ peut être extrait. L'analyse de l'énergie cinétique du photoélectron émis permet de déterminer l'énergie de liaison par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_B = h\nu - E_c$$

Le spectre des énergies de liaisons des électrons de cœur est spécifique d'un atome ce qui permet son identification et son dosage dans un composé donné. Tous les atomes possédant des niveaux de cœur (tous sauf H et He) sont détectables. L'XPS est une méthode d'analyse élémentaire.

Par ailleurs, lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement électronique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergie d'orbitales de 0,1 à quelques eV. Cette variation est appelée « déplacement chimique » car il dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et est caractéristique de la nature et du nombre de coordinats entourants l'atome émetteur. Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques, l'identification de composés, la détermination des degrés d'oxydation, etc. L'XPS est une méthode d'analyse chimique. La détermination des formes chimiques est obtenue à partir d'une étape de traitement numérique des spectres appelée décomposition : l'opérateur définit le nombre de composantes chimiques, leur forme et leur position sur le pic photoélectrique.

Enfin, lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen. Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée : λ dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (composition, densité) et est de l'ordre de 1 à 5 nanomètres. L'XPS est donc une méthode d'analyse de surface.

Bibliographie

- [1] K. Ellmer, “Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes,” *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 809–817, 2012.
- [2] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, “Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures,” *Advanced materials*, vol. 23, pp. 1482–513, 2011.
- [3] A. Kumar and C. Zhou, “The race to replace tin-doped indium oxide : which material will win ?,” *ACS Nano*, vol. 4, pp. 11–4, 2010.
- [4] C. G. Granqvist, “Transparent conductors as solar energy materials : A panoramic review,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1529–1598, 2007.
- [5] T. Minami, “Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications,” *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1314–1321, 2008.
- [6] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, “A transparent metal : Nb-doped anatase TiO_2 ,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 252101, 2005.
- [7] S. Heusing, P. de Oliveira, E. Kraker, A. Haase, C. Palfinger, and M. Veith, “Wet chemical deposited ITO coatings on flexible substrates for organic photodiodes,” *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1164–1169, 2009.
- [8] K. Im, K. Cho, J. Kim, and S. Kim, “Transparent heaters based on solution-processed indium tin oxide nanoparticles,” *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 3960–3963, 2010.
- [9] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, “Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 21, pp. 1076–1081, 2011.
- [10] M. V. Fabretto, D. R. Evans, M. Mueller, K. Zuber, P. Hojati-Talemi, R. D. Short, G. G. Wallace, and P. J. Murphy, “Polymeric Material with Metal-Like Conductivity for Next Generation Organic Electronic Devices,” *Chemistry of Materials*, vol. 24, pp. 3998–4003, 2012.
- [11] S. Roth and H. J. Park, “Nanocarbonic transparent conductive films,” *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 2477–83, 2010.

- [12] N. O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang, and X. Duan, “Graphene : an emerging electronic material,” *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 5782–825, 2012.
- [13] G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y. H. Kahng, and T. Lee, “The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices,” *Nanotechnology*, vol. 23, p. 112001, 2012.
- [14] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, vol. 457, pp. 706–10, 2009.
- [15] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 574–8, 2010.
- [16] S. M. Bergin, Y.-H. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li, and B. J. Wiley, “The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films,” *Nanoscale*, vol. 4, pp. 1996–2004, 2012.
- [17] S. B. Yang, B.-S. Kong, D.-H. Jung, Y.-K. Baek, C.-S. Han, S.-K. Oh, and H.-T. Jung, “Recent advances in hybrids of carbon nanotube network films and nanomaterials for their potential applications as transparent conducting films,” *Nanoscale*, vol. 3, pp. 1361–73, 2011.
- [18] S. Park, M. Vosguerichian, and Z. Bao, “A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 1727–52, 2013.
- [19] F. Lu, M. J. Meziani, L. Cao, and Y.-P. Sun, “Separated metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes : opportunities in transparent electrodes and beyond,” *Langmuir*, vol. 27, pp. 4339–50, 2011.
- [20] B. Dan, G. C. Irvin, and M. Pasquali, “Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films,” *ACS Nano*, vol. 3, pp. 835–843, 2009.
- [21] M.-G. Kang and L. Guo, “Nanoimprinted Semitransparent Metal Electrodes and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes,” *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 1391–1396, 2007.
- [22] J. Van de Groep, P. Spinelli, and A. Polman, “Transparent conducting silver nanowire networks,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3138–44, 2012.
- [23] A. Sánchez-Iglesias, B. Rivas-Murias, M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, F. Rivadulla, and M. a. Correa-Duarte, “Highly transparent and conductive films of densely aligned ultrathin Au nanowire monolayers,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 6066–70, 2012.
- [24] P. E. Lyons, S. De, J. Elias, M. Schamel, L. Philippe, A. T. Bellew, J. J. Boland, and J. N. Coleman, “High-Performance Transparent Conductors from Networks of Gold Nanowires,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, pp. 3058–3062, 2011.

-
- [25] A. R. Rathmell, M. Nguyen, M. Chi, and B. J. Wiley, "Synthesis of oxidation-resistant cupronickel nanowires for transparent conducting nanowire networks," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3193–9, 2012.
- [26] A. R. Rathmell and B. J. Wiley, "The Synthesis and Coating of Long, Thin Copper Nanowires to Make Flexible, Transparent Conducting Films on Plastic Substrates," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 4798–4803, 2011.
- [27] A. R. Rathmell, S. M. Bergin, Y.-L. Hua, Z.-Y. Li, and B. J. Wiley, "The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3558–63, 2010.
- [28] H. Wu, L. Hu, M. W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M. D. McGehee, and Y. Cui, "Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4242–8, 2010.
- [29] D. Zhang, R. Wang, M. Wen, D. Weng, X. Cui, J. Sun, H. Li, and Y. Lu, "Synthesis of ultralong copper nanowires for high-performance transparent electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 14283–6, 2012.
- [30] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, and J.-P. Simonato, "Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks : a review," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 452001, 2013.
- [31] P.-C. Hsu, S. Wang, H. Wu, V. K. Narasimhan, D. Kong, H. Ryoung Lee, and Y. Cui, "Performance enhancement of metal nanowire transparent conducting electrodes by mesoscale metal wires," *Nature Communications*, vol. 4, pp. 1–7, 2013.
- [32] D. Y. Choi, H. W. Kang, H. J. Sung, and S. S. Kim, "Annealing-free, flexible silver nanowire-polymer composite electrodes via a continuous two-step spray-coating method," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 977–83, 2013.
- [33] M.-S. Lee, K. Lee, S.-Y. Kim, H. Lee, J. Park, K.-H. Choi, H.-K. Kim, D.-G. Kim, D.-Y. Lee, S. Nam, and J.-U. Park, "High-performance, transparent, and stretchable electrodes using graphene-metal nanowire hybrid structures," *Nano Letters*, vol. 13, pp. 2814–21, 2013.
- [34] J. Liang, L. Li, K. Tong, Z. Ren, W. Hu, X. Niu, Y. Chen, and Q. Pei, "Silver nanowire percolation network soldered with graphene oxide at room temperature and its application for fully stretchable polymer light-emitting diodes," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 1590–600, 2014.
- [35] I. K. Moon, J. I. Kim, H. Lee, K. Hur, W. C. Kim, and H. Lee, "2D Graphene Oxide Nanosheets as an Adhesive Over-Coating Layer for Flexible Transparent Conductive Electrodes," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 1112, 2013.
- [36] H. J. Lee, J. H. Hwang, K. B. Choi, S.-G. Jung, K. N. Kim, Y. S. Shim, C. H. Park, Y. W. Park, and B.-K. Ju, "Effective indium-doped zinc oxide buffer layer on silver nanowires for electrically highly stable, flexible, transparent, and conductive composite electrodes," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 10397–403, 2013.

- [37] K. Zou, X. Zhang, X. Duan, X. Meng, and S. Wu, "Seed-mediated synthesis of silver nanostructures and polymer/silver nanocables by UV irradiation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 273, pp. 285–291, 2004.
- [38] Y. Zhou, S. H. Yu, C. Y. Wang, X. G. Li, Y. R. Zhu, and Z. Y. Chen, "A Novel Ultraviolet Irradiation Photoreduction Technique for the Preparation of Single-Crystal Ag Nanorods and Ag Dendrites," *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 850–852, 1999.
- [39] S. Berchmans, R. G. Nirmal, G. Prabakaran, S. Madhu, and V. Yegnaraman, "Templated synthesis of silver nanowires based on the layer-by-layer assembly of silver with dithiodipropionic acid molecules as spacers," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 303, pp. 604–10, 2006.
- [40] X.-Y. Sun, F.-Q. Xu, Z.-M. Li, and W.-H. Zhang, "Cyclic voltammetry for the fabrication of high dense silver nanowire arrays with the assistance of AAO template," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 90, pp. 69–72, 2005.
- [41] M. E. T. Molaes, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, and J. Vetter, "Single-Crystalline Copper Nanowires Produced Track Membranes," *Advanced Materials*, vol. 13, pp. 62–65, 2001.
- [42] T. Gao, G. Meng, Y. Wang, S. Sun, and L. Zhang, "Electrochemical synthesis of copper nanowires," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, pp. 355–363, 2002.
- [43] L. Huang, H. Wang, Z. Wang, a. Mitra, K. Bozhilov, and Y. Yan, "Nanowire Arrays Electrodeposited from Liquid Crystalline Phases," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 61–64, 2002.
- [44] H. Choi and S.-H. Park, "Seedless growth of free-standing copper nanowires by chemical vapor deposition," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 6248–9, 2004.
- [45] G. Viau, F. Fiévet-Vincent, and F. Fiévet, "Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols," *Solid State Ionics*, vol. 84, pp. 259–270, 1996.
- [46] M. Hu, J. Gao, Y. Dong, S. Yang, and R. K. Y. Li, "Rapid controllable high-concentration synthesis and mutual attachment of silver nanowires," *RSC Advances*, vol. 2, p. 2055, 2012.
- [47] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, "Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires : A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 955–960, 2003.
- [48] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, and Y. Xia, "Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 165–168, 2002.
- [49] Y. Sun and Y. Xia, "Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 833–837, 2002.
- [50] F. Puel, S. Veessler, and D. Mangin, "Cristallisation Aspects théoriques," *Techniques de l'ingénieur*, vol. J 2710, pp. 1–16, 2005.

-
- [51] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, "Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals : simple chemistry meets complex physics?," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 60–103, 2009.
- [52] B. J. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of metal nanostructures : the case of silver," *Chemistry a European Journal*, vol. 11, pp. 454–463, 2005.
- [53] Y. Sun, Y. Ren, Y. Liu, J. Wen, J. S. Okasinski, and D. J. Miller, "Ambient-stable tetragonal phase in silver nanostructures," *Nature Communications*, vol. 3, p. 971, 2012.
- [54] Y. Gao, L. Song, P. Jiang, L. Liu, X. Yan, Z. Zhou, D. Liu, J. Wang, H. Yuan, Z. Zhang, X. Zhao, X. Dou, W. Zhou, G. Wang, S. Xie, H. Chen, and J. Li, "Silver nanowires with five-fold symmetric cross-section," *Journal of Crystal Growth*, vol. 276, pp. 606–612, 2005.
- [55] D. Chen, X. Qiao, and J. Chen, "Morphology-controlled synthesis of silver nanostructures via a solvothermal method," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 22, pp. 1335–1339, 2011.
- [56] C. Chen, L. Wang, G. Jiang, Q. Yang, J. Wang, H. Yu, T. Chen, C. Wang, and X. Chen, "The influence of seeding conditions and shielding gas atmosphere on the synthesis of silver nanowires through the polyol process," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 466–474, 2006.
- [57] Y. Gao, P. Jiang, L. Song, L. Liu, X. Yan, Z. Zhou, D. Liu, J. Wang, H. Yuan, Z. Zhang, X. Zhao, X. Dou, W. Zhou, G. Wang, and S. Xie, "Growth mechanism of silver nanowires synthesized by polyvinylpyrrolidone-assisted polyol reduction," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 38, pp. 1061–1067, 2005.
- [58] S. Chang, K. Chen, Q. Hua, Y. Ma, and W. Huang, "Evidence for the Growth Mechanisms of Silver Nanocubes and Nanowires," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 7979–7986, 2011.
- [59] B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, "Polyol synthesis of silver nanostructures : control of product morphology with Fe(II) or Fe(III) species," *Langmuir*, vol. 21, pp. 8077–80, 2005.
- [60] K. E. Korte, S. E. Skrabalak, and Y. Xia, "Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl₂-mediated polyol process," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, p. 437, 2008.
- [61] B. J. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, and Y. Xia, "Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles : Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1733–1739, 2004.
- [62] Y. Gao, P. Jiang, D. F. Liu, H. J. Yuan, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, J. X. Wang, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang, S. S. Xie, J. M. Zhang, and D. Y. Shen, "Evidence for the Monolayer Assembly of Poly(vinylpyrrolidone) on the Surfaces of Silver Nanowires," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 12877–12881, 2004.

- [63] H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, and G. Q. Xu, "Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N-vinylpyrrolidone)," *Langmuir*, vol. 12, pp. 909–912, 1996.
- [64] S. Coskun, B. Aksoy, and H. E. Unalan, "Polyol Synthesis of Silver Nanowires : An Extensive Parametric Study," *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 4963–4969, 2011.
- [65] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, "Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone)," *Chemistry a European Journal*, vol. 14, pp. 4736–4745, 2002.
- [66] J. Jiu, T. Sugahara, M. Nogi, and K. Suganuma, "Ag nanowires : large-scale synthesis via a trace-salt-assisted solvothermal process and application in transparent electrodes," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, p. 1588, 2013.
- [67] Q. N. Luu, J. M. Doorn, M. T. Berry, C. Jiang, C. Lin, and P. S. May, "Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 356, pp. 151–158, 2011.
- [68] Y. C. Lu and K. S. Chou, "Tailoring of silver wires and their performance as transparent conductive coatings," *Nanotechnology*, vol. 21, p. 215707, 2010.
- [69] W. Zhang, X. Wu, H. Chen, Y. Gao, J. Zhu, G. Huang, and P. K. Chu, "Self-organized formation of silver nanowires, nanocubes and bipyramids via a solvothermal method," *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 2508–2513, 2008.
- [70] C. Yang, H. Gu, W. Lin, M. M. Yuen, C. P. Wong, M. Xiong, and B. Gao, "Silver Nanowires : From Scalable Synthesis to Recyclable Foldable Electronics," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 3052–3056, 2011.
- [71] L. Gou, M. Chipara, and J. M. Zaleski, "Convenient, Rapid Synthesis of Ag Nanowires," *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp. 1755–1760, 2007.
- [72] T. Kim, A. Canlier, G. H. Kim, J. Choi, M. Park, and S. M. Han, "Electrostatic Spray Deposition of Highly Transparent Silver Nanowire Electrode on Flexible Substrate," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 788–794, 2013.
- [73] J. Lee, I. Lee, T.-S. Kim, and J.-Y. Lee, "Efficient Welding of Silver Nanowire Networks without Post-Processing," *Small*, vol. 9, pp. 2887–2894, 2013.
- [74] K. C. Pradel, K. Sohn, and J. Huang, "Cross-flow purification of nanowires," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, pp. 3412–6, 2011.
- [75] J. H. Lee, P. Lee, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, "Large-Scale Synthesis and Characterization of Very Long Silver Nanowires via Successive Multistep Growth," *Crystal Growth & Design*, vol. 12, pp. 5598–5605, 2012.
- [76] T. Araki, J. Jiu, M. Nogi, H. Koga, S. Nagao, T. Sugahara, and K. Suganuma, "Low haze transparent electrodes and highly conducting air dried films with ultra-long silver nanowires synthesized by one-step polyol method," *Nano Research*, vol. 7, pp. 236–245, 2014.

- [77] Z. Liu, Y. Yang, J. Liang, Z. Hu, S. Li, S. Peng, and Y. Qian, "Synthesis of Copper Nanowires via a Complex-Surfactant-Assisted Hydrothermal Reduction Process," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 12658–12661, 2003.
- [78] X. Zhang, D. Zhang, X. Ni, and H. Zheng, "One-step preparation of copper nanorods with rectangular cross sections," *Solid State Communications*, vol. 139, pp. 412–414, 2006.
- [79] M. Kevin, W. L. Ong, G. H. Lee, and G. W. Ho, "Formation of hybrid structures : copper oxide nanocrystals templated on ultralong copper nanowires for open network sensing at room temperature," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 235701, 2011.
- [80] Y. Zhao, Y. Zhang, Y. Li, Z. He, and Z. Yan, "Rapid and large-scale synthesis of Cu nanowires via a continuous flow solvothermal process and its application in dye-sensitized solar cells (DSSCs)," *RSC Advances*, vol. 2, p. 11544, 2012.
- [81] M. Mohl, P. Pusztai, A. Kukovecz, Z. Konya, J. Kukkola, K. Kordas, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Low-temperature large-scale synthesis and electrical testing of ultralong copper nanowires," *Langmuir*, vol. 26, pp. 16496–502, 2010.
- [82] C. Sachse, N. Weiß, N. Gaponik, L. Müller-Meskamp, A. Eychmüller, and K. Leo, "ITO-Free, Small-Molecule Organic Solar Cells on Spray-Coated Copper-Nanowire-Based Transparent Electrodes," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, p. 1300737, 2014.
- [83] H. Guo, N. Lin, Y. Chen, Z. Wang, Q. Xie, T. Zheng, N. Gao, S. Li, J. Kang, D. Cai, and D.-L. Peng, "Copper nanowires as fully transparent conductive electrodes," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2323, 2013.
- [84] B. Jia, M. Qin, Z. Zhang, A. Chu, L. Zhang, Y. Liu, and X. Qu, "The influence of reagents on the preparation of Cu nanowires by tetradecylamine-assisted hydrothermal method," *Journal of Materials Science*, vol. 48, pp. 4073–4080, 2013.
- [85] Y. Zhao, Y. Zhang, Y. Li, and Z. Yan, "Soft synthesis of single-crystal copper nanowires of various scales," *New Journal of Chemistry*, vol. 36, p. 130, 2012.
- [86] Y. Chang, M. L. Lye, and H. C. Zeng, "Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires," *Langmuir*, vol. 21, pp. 3746–8, 2005.
- [87] M. Jin, G. He, H. Zhang, J. Zeng, Z. Xie, and Y. Xia, "Shape-Controlled Synthesis of Copper Nanocrystals in an Aqueous Solution with Glucose as a Reducing Agent and Hexadecylamine as a Capping Agent," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, pp. 1–6, 2011.
- [88] Y. Shi, H. Li, L. Chen, and X. Huang, "Obtaining ultra-long copper nanowires via a hydrothermal process," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, pp. 761–765, 2005.
- [89] C.-H. Chung, T.-B. Song, B. Bob, R. Zhu, and Y. Yang, "Solution-processed flexible transparent conductors composed of silver nanowire networks embedded in indium tin oxide nanoparticle matrices," *Nano Research*, vol. 5, pp. 805–814, 2012.

- [90] D.-S. Leem, A. Edwards, M. Faist, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. C. de Mello, "Efficient Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 4371–4375, 2011.
- [91] F. Guo, X. Zhu, K. Forberich, J. Krantz, T. Stubhan, M. Salinas, M. Halik, S. Spallek, B. Butz, E. Spiecker, T. Ameri, N. Li, P. Kubis, D. M. Guldi, G. J. Matt, and C. J. Brabec, "ITO-Free and Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with High Fill Factors," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, pp. 1062–1067, 2013.
- [92] T. Stubhan, J. Krantz, N. Li, F. Guo, I. Litsov, M. Steidl, M. Richter, G. J. Matt, and C. J. Brabec, "High fill factor polymer solar cells comprising a transparent, low temperature solution processed doped metal oxide/metal nanowire composite electrode," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 107, pp. 248–251, 2012.
- [93] L. Hu, H. S. Kim, J.-y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, "Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowires Electrodes," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 2955–2963, 2010.
- [94] C.-H. Liu and X. Yu, "Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, p. 75, 2011.
- [95] V. Scardaci, R. Coull, P. E. Lyons, D. Rickard, and J. N. Coleman, "Spray deposition of highly transparent, low-resistance networks of silver nanowires over large areas," *Small*, vol. 7, pp. 2621–8, 2011.
- [96] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, and R. O'Hayre, "Solution processing of transparent conductors : from flask to film," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 5406–41, 2011.
- [97] J.-H. Lee, H.-S. Shin, Y.-J. Noh, S.-I. Na, and H.-K. Kim, "Brush painting of transparent PEDOT/Ag nanowire/PEDOT multilayer electrodes for flexible organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 114, pp. 15–23, 2013.
- [98] J.-W. Lim, D.-Y. Cho, S.-I. Na, and H.-K. Kim, "Simple brush-painting of flexible and transparent Ag nanowire network electrodes as an alternative ITO anode for cost-efficient flexible organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 107, pp. 348–354, 2012.
- [99] W. Gaynor, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, and P. Peumans, "Smooth Nanowire/Polymer Composite Transparent Electrodes," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 2905–2910, 2011.
- [100] T. Tokuno, M. Nogi, M. Karakawa, J. Jiu, T. T. Nge, Y. Aso, and K. Suganuma, "Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature," *Nano Research*, vol. 4, pp. 1215–1222, 2011.
- [101] C. Sachse, L. Müller-Meskamp, L. Bormann, Y. H. Kim, F. Lehnert, A. Philipp, B. Beyer, and K. Leo, "Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells," *Organic Electronics*, vol. 14, pp. 143–148, 2013.

- [102] P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, "Highly stretchable and highly conductive metal electrode by very long metal nanowire percolation network," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 3326–32, 2012.
- [103] A. R. Madaria, A. Kumar, F. N. Ishikawa, and C. Zhou, "Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique," *Nano Research*, vol. 3, pp. 564–573, 2010.
- [104] A. R. Madaria, A. Kumar, and C. Zhou, "Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 245201, 2011.
- [105] S. Coskun, E. Selen Ates, and H. Emrah Unalan, "Optimization of silver nanowire networks for polymer light emitting diode electrodes," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 125202, 2013.
- [106] T. C. Hauger, S. M. I. Al-Rafia, and J. M. Buriak, "Rolling silver nanowire electrodes : simultaneously addressing adhesion, roughness, and conductivity," *ACS Applied materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 12663–71, 2013.
- [107] E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. G. Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee, and M. L. Brongersma, "Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions," *Nature Materials*, vol. 11, pp. 241–9, 2012.
- [108] J. Jiu, T. Sugahara, M. Nogi, T. Araki, K. Suganuma, H. Uchida, and K. Shinozaki, "High-intensity pulse light sintering of silver nanowire transparent films on polymer substrates : the effect of the thermal properties of substrates on the performance of silver films," *Nanoscale*, pp. 11820–11828, 2013.
- [109] J. Lee, P. Lee, H. Lee, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, "Nanoscale synthesis and its application in a highly transparent , conductive and flexible metal electrode touch panel," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 6408–6414, 2012.
- [110] T.-B. Song, Y. Chen, C.-H. Chung, Y. M. Yang, B. Bob, H.-S. Duan, G. Li, K.-N. Tu, Y. Huang, and Y. Yang, "Nanoscale joule heating and electromigration enhanced ripening of silver nanowire contacts," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 2804–11, 2014.
- [111] R. Zhu, C.-H. Chung, K. C. Cha, W. Yang, Y. B. Zheng, H. Zhou, T.-B. Song, C.-C. Chen, P. S. Weiss, G. Li, and Y. Yang, "Fused silver nanowires with metal oxide nanoparticles and organic polymers for highly transparent conductors," *ACS Nano*, vol. 5, pp. 9877–82, 2011.
- [112] J. Lee, P. Lee, H. B. Lee, S. Hong, I. Lee, J. Yeo, S. S. Lee, T.-S. Kim, D. Lee, and S. H. Ko, "Room-Temperature Nanosoldering of a Very Long Metal Nanowire Network by Conducting-Polymer-Assisted Joining for a Flexible Touch-Panel Application," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 4171–4176, 2013.
- [113] S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland, and J. N. Coleman, "Silver Nanowire Networks as Flexible , Transparent, Conducting Films : Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 1767–1774, 2009.

- [114] G. Khanarian, J. Joo, X.-Q. Liu, P. Eastman, D. Werner, K. O'Connell, and P. Trefonas, "The optical and electrical properties of silver nanowire mesh films," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 024302, 2013.
- [115] C. Preston, Y. Xu, X. Han, J. N. Munday, and L. Hu, "Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films," *Nano Research*, vol. 6, pp. 461–468, 2013.
- [116] A. K. Kumar, C. wan Bae, L. Piao, and S.-H. Kim, "Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties : High conductivity, transparency, adhesion and low haze," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 2944–2949, 2013.
- [117] S. De, P. J. King, P. E. Lyons, U. Khan, and J. N. Coleman, "Size effects and the problem with percolation in nanostructured transparent conductors," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 7064–72, 2010.
- [118] R. M. Mutiso, M. C. Sherrott, A. R. Rathmell, B. J. Wiley, and K. I. Winey, "Integrating Simulations and Experiments To Predict Sheet Resistance and Optical Transmittance in Nanowire Films for Transparent Conductors," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 7654–7663, 2013.
- [119] D. Langley, G. Giusti, M. Lagrange, R. Collins, C. Jiménez, Y. Bréchet, and D. Bellet, "Silver nanowire networks : Physical properties and potential integration in solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 125, pp. 318–324, 2014.
- [120] A. Bid, A. Bora, and A. K. Raychaudhuri, "Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter $>15\text{nm}$: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem," *Physical Review B*, vol. 74, p. 035426, 2006.
- [121] T. M. Barnes, M. O. Reese, J. D. Bergeson, B. a. Larsen, J. L. Blackburn, M. C. Beard, J. Bult, and J. van de Lagemaat, "Comparing the Fundamental Physics and Device Performance of Transparent, Conductive Nanostructured Networks with Conventional Transparent Conducting Oxides," *Advanced Energy Materials*, vol. 2, pp. 353–360, 2012.
- [122] D. Lee, H. Lee, Y. Ahn, Y. Jeong, D.-Y. Lee, and Y. Lee, "Highly stable and flexible silver nanowire-graphene hybrid transparent conducting electrodes for emerging optoelectronic devices," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 7750–5, 2013.
- [123] M. Song, D. S. You, K. Lim, S. Park, S. Jung, C. S. Kim, D.-H. Kim, D.-G. Kim, J.-K. Kim, J. Park, Y.-C. Kang, J. Heo, S.-H. Jin, J. H. Park, and J.-W. Kang, "Highly Efficient and Bendable Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 4177–4184, 2013.
- [124] A. Kim, Y. Won, K. Woo, C.-H. Kim, and J. Moon, "Highly Transparent Low Resistance ZnO/Ag Nanowire/ZnO Composite Electrode for Thin Film Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 1081–91, 2013.
- [125] T. L. Chen, D. S. Ghosh, V. Mkhitarian, and V. Pruneri, "Hybrid transparent conductive film on flexible glass formed by hot-pressing graphene on a silver nanowire mesh," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 11756–61, 2013.

-
- [126] K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Polywka, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff, P. Görrn, and T. Riedl, “Highly Robust Indium-Free Transparent Conductive Electrodes Based on Composites of Silver Nanowires and Conductive Metal Oxides,” *Advanced Functional Materials*, vol. 24, pp. 167–1678, 2013.
- [127] L. Rayleigh, “On the instability of jets,” *Proceedings of the London mathematical society*, vol. 10, pp. 4–13, 1878.
- [128] J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, “Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes,” *Nano Letters*, vol. 8, pp. 689–92, 2008.
- [129] F. S. F. Morgenstern, D. Kabra, S. Massip, T. J. K. Brenner, P. E. Lyons, J. N. Coleman, and R. H. Friend, “Ag-nanowire films coated with ZnO nanoparticles as a transparent electrode for solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 183307, 2011.
- [130] P. Ramasamy, D.-M. Seo, S.-H. Kim, and J. Kim, “Effects of TiO₂ shells on optical and thermal properties of silver nanowires,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, p. 11651, 2012.
- [131] P.-C. Hsu, H. Wu, T. J. Carney, M. T. McDowell, Y. Yang, E. C. Garnett, M. Li, L. Hu, and Y. Cui, “Passivation coating on electrospun copper nanofibers for stable transparent electrodes,” *ACS Nano*, vol. 6, pp. 5150–6, 2012.
- [132] T. Kim, Y. W. Kim, H. S. Lee, H. Kim, W. S. Yang, and K. S. Suh, “Uniformly Interconnected Silver-Nanowire Networks for Transparent Film Heaters,” *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 1250–1255, 2013.
- [133] J. Lee, P. Lee, H. Lee, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, “Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel,” *Nanoscale*, vol. 4, pp. 6408–14, 2012.
- [134] W. Hu, X. Niu, R. Zhao, and Q. Pei, “Elastomeric transparent capacitive sensors based on an interpenetrating composite of silver nanowires and polyurethane,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 083303, 2013.
- [135] W. Hu, X. Niu, L. Li, S. Yun, Z. Yu, and Q. Pei, “Intrinsically stretchable transparent electrodes based on silver-nanowire-crosslinked-polyacrylate composites,” *Nanotechnology*, vol. 23, p. 344002, 2012.
- [136] J.-W. Lim, D.-Y. Cho, K. Eun, S.-H. Choa, S.-I. Na, J. Kim, and H.-K. Kim, “Mechanical integrity of flexible Ag nanowire network electrodes coated on colorless PI substrates for flexible organic solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 105, pp. 69–76, 2012.
- [137] J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu, and Q. Pei, “Elastomeric polymer light-emitting devices and displays,” *Nature Photonics*, vol. 7, pp. 817–824, 2013.
- [138] W. Hu, R. Wang, Y. Lu, and Q. Pei, “An elastomeric transparent composite electrode based on copper nanowires and polyurethane,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, p. 1298, 2014.

- [139] J. Wu, J. Zang, A. R. Rathmell, X. Zhao, and B. J. Wiley, "Reversible sliding in networks of nanowires," *Nano Letters*, vol. 13, pp. 2381–6, 2013.
- [140] C. J. Emmott, A. Urbina, and J. Nelson, "Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 97, pp. 14–21, 2012.
- [141] S. Reuter and R. Das, "Transparent Conductive Films for Flexible Electronics 2010 - 2020," *IDTechEX*, 2010.
- [142] X.-Y. Zeng, Q.-K. Zhang, R.-M. Yu, and C.-Z. Lu, "A new transparent conductor : silver nanowire film buried at the surface of a transparent polymer," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 4484–8, 2010.
- [143] S.-E. Park, S. Kim, D.-Y. Lee, E. Kim, and J. Hwang, "Fabrication of silver nanowire transparent electrodes using electrohydrodynamic spray deposition for flexible organic solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, p. 14286, 2013.
- [144] Z. Yu, Q. Zhang, L. Li, Q. Chen, X. Niu, J. Liu, and Q. Pei, "Highly flexible silver nanowire electrodes for shape-memory polymer light-emitting diodes," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 664–8, 2011.
- [145] M. Al-Mamun, J.-Y. Kim, Y.-E. Sung, J.-J. Lee, and S.-R. Kim, "Pt and TCO free hybrid bilayer silver nanowire–graphene counter electrode for dye-sensitized solar cells," *Chemical Physics Letters*, pp. 1–5, 2013.
- [146] ANSES, "Évaluation des risques liés aux nanomatériaux - Enjeux et mise à jour," tech. rep., 2014.
- [147] L. C. Stoehr, E. Gonzalez, A. Stampfl, E. Casals, A. Duschl, V. Puentes, and G. J. Oostingh, "Shape matters : effects of silver nanospheres and wires on human alveolar epithelial cells," *Particle and fibre toxicology*, vol. 8, p. 36, 2011.
- [148] A. Schinwald, T. Chernova, and K. Donaldson, "Use of silver nanowires to determine thresholds for fibre length-dependent pulmonary inflammation and inhibition of macrophage migration in vitro," *Particle and fibre toxicology*, vol. 9, p. 47, 2012.
- [149] M. Visnapuu, U. Joost, K. Juganson, K. Künnis-Beres, A. Kahru, V. Kisand, and A. Ivask, "Dissolution of silver nanowires and nanospheres dictates their toxicity to *Escherichia coli*," *BioMed Research International*, vol. 2013, pp. 1–9, 2013.
- [150] L. Yang, T. Zhang, H. Zhou, S. C. Price, B. J. Wiley, and W. You, "Solution-processed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, pp. 4075–84, 2011.
- [151] L.-H. Chen, P. Lin, M.-C. Chen, P.-Y. Huang, C. Kim, J.-C. Ho, and C.-C. Lee, "Silver nanowire-polymer composite electrode for high performance solution-processed thin-film transistors," *Organic Electronics*, vol. 13, pp. 1881–1886, 2012.
- [152] G. Y. Margulis, M. G. Christoforo, D. Lam, Z. M. Beiley, A. R. Bowring, C. D. Bailie, A. Salleo, and M. D. McGehee, "Spray Deposition of Silver Nanowire Electrodes for Semitransparent Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, pp. 1657–1663, 2013.

- [153] T. Sun, Z. L. Wang, Z. J. Shi, G. Z. Ran, W. J. Xu, Z. Y. Wang, Y. Z. Li, L. Dai, and G. G. Qin, "Multilayered graphene used as anode of organic light emitting devices," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 133301, 2010.
- [154] C.-c. Chen, L. Dou, R. Zhu, C.-h. Chung, T.-b. Song, Y. B. Zheng, S. Hawks, P. S. Weiss, and Y. Yang, "Visibly Transparent Polymer Solar Cells Produced by Solution Processing," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 7185–90, 2012.
- [155] T. Chih-Hung, H. Sui-Ying, H. Tsung-Wei, T. Yu-Tang, C. Yan-Fang, Y. H. Jhang, L. Hsieh, W. Chung-Chih, C. Yen-Shan, C. Chieh-Wei, and L. Chung-Chun, "Influences of textures in fluorine-doped tin oxide on characteristics of dye-sensitized solar cells," *Organic Electronics*, vol. 12, pp. 2003–2011, 2011.
- [156] D. Kim, L. Zhu, D.-J. Jeong, K. Chun, Y.-Y. Bang, S.-R. Kim, J.-H. Kim, and S.-K. Oh, "Transparent flexible heater based on hybrid of carbon nanotubes and silver nanowires," *Carbon*, vol. 63, pp. 530–536, 2013.
- [157] S. Mehra, M. G. Christoforo, P. Peumans, and A. Salleo, "Solution processed zinc oxide nanopillar/silver nanowire transparent network films with highly tunable light scattering properties," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 4400–3, 2013.
- [158] J. D. Sinclair, "Tarnishing of Silver by Organic Sulfur Vapors : Rates and Film Characteristics," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 129, pp. 33–39, 1982.
- [159] T. E. Graedel, "Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, pp. 1963–1969, 1992.
- [160] H. E. Bennett, "Formation and Growth of Tarnish on Evaporated Silver Films," *Journal of Applied Physics*, vol. 40, p. 3351, 1969.
- [161] J. L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, C. Liu, D. Garcia-Gutierrez, A. Camacho-Bragado, and M. J. Yacaman, "Corrosion at the Nanoscale : The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 6042–6052, 2005.
- [162] M. H. Hebb, "Electrical Conductivity of Silver Sulfide," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 20, pp. 185–190, 1952.
- [163] H.-G. Im, J. Jin, J.-H. Ko, J. Lee, J.-Y. Lee, and B.-S. Bae, "Flexible transparent conducting composite films using a monolithically embedded AgNW electrode with robust performance stability," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 711–5, 2013.
- [164] R. Chen, S. R. Das, C. Jeong, M. R. Khan, D. B. Janes, and M. a. Alam, "Co-Percolating Graphene-Wrapped Silver Nanowire Network for High Performance, Highly Stable, Transparent Conducting Electrodes," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 5150–5158, 2013.
- [165] Y. Ahn, Y. Jeong, and Y. Lee, "Improved thermal oxidation stability of solution-processable silver nanowire transparent electrode by reduced graphene oxide," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, pp. 6410–4, 2012.
- [166] T. H. Seo, B. Kyoung Kim, G. Shin, C. Lee, M. Jong Kim, H. Kim, and E.-K. Suh, "Graphene-silver nanowire hybrid structure as a transparent and current spreading electrode in ultraviolet light emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 051105, 2013.

- [167] A. Parretta, M. K. Jayaraj, A. Di Nocera, S. Loreti, L. Quercia, and A. Agati, “Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 155, pp. 399–404, 1996.
- [168] I. N. Kholmanov, S. H. Domingues, H. Chou, X. Wang, C. Tan, J.-Y. Kim, H. Li, R. Piner, A. J. G. Zarbin, and R. S. Ruoff, “Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes,” *ACS Nano*, vol. 7, pp. 1811–6, 2013.
- [169] B. J. Wiley, Z. Wang, J. Wei, Y. Yin, D. H. Cobden, and Y. Xia, “Synthesis and electrical characterization of silver nanobeams,” *Nano Letters*, vol. 6, pp. 2273–8, 2006.
- [170] X. Liu, J. Zhu, C. Jin, L.-M. Peng, D. Tang, and H. Cheng, “In situ electrical measurements of polytypic silver nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 19, p. 085711, 2008.
- [171] J. Zhao, H. Sun, S. Dai, Y. Wang, and J. Zhu, “Electrical breakdown of nanowires,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 4647–51, 2011.
- [172] Q. Huang, C. M. Lilley, and R. Divan, “An in situ investigation of electromigration in Cu nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 20, p. 075706, 2009.
- [173] H. H. Khaligh and I. a. Goldthorpe, “Failure of silver nanowire transparent electrodes under current flow,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, p. 235, 2013.
- [174] P. Destruel and I. Seguy, “Les cellules photovoltaïques organiques,” *Techniques de l’ingénieur*, vol. RE 25, pp. 0–11, 2014.
- [175] P. Joulinat, “Diodes électroluminescentes organiques (OLED) - Technologies,” *Techniques de l’ingénieur*, vol. E 6505, pp. 1–6, 2011.
- [176] N. Sebaihi, J. Cornil, and P. Viville, “Diodes électroluminescentes organiques (OLED) émettrices de lumière blanche - Caractéristiques et applications pour l’éclairage,” *Techniques de l’ingénieur*, vol. IN 145, pp. 1–9, 2011.
- [177] A.-J. Attias, “Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques,” *Techniques de l’ingénieur*, vol. E 1862, pp. 1–20, 2002.
- [178] Z. Yu, L. Li, Q. Zhang, W. Hu, and Q. Pei, “Silver nanowire-polymer composite electrodes for efficient polymer solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 4453–4457, 2011.
- [179] J. Ajuria, I. Ugarte, W. Cambarau, I. Etxebarria, R. Tena-Zaera, and R. Pacios, “Insights on the working principles of flexible and efficient ITO-free organic solar cells based on solution processed Ag nanowire electrodes,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 102, pp. 148–152, 2012.
- [180] J. Jin, J. Lee, S. Jeong, S. Yang, J.-H. Ko, H.-G. Im, S.-W. Baek, J.-Y. Lee, and B.-S. Bae, “High-performance hybrid plastic films : a robust electrode platform for thin-film optoelectronics,” *Energy & Environmental Science*, vol. 6, pp. 1811–1817, 2013.

-
- [181] J. Krantz, T. Stubhan, M. Richter, S. Spallek, I. Litzov, G. J. Matt, E. Spiecker, and C. J. Brabec, "Spray-Coated Silver Nanowires as Top Electrode Layer in Semi-transparent P3HT :PCBM-Based Organic Solar Cell Devices," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 1711–1717, 2013.
- [182] M. Reinhard, R. Eckstein, A. Slobodskyy, U. Lemmer, and A. Colmann, "Solution-processed polymer–silver nanowire top electrodes for inverted semi-transparent solar cells," *Organic Electronics*, vol. 14, pp. 273–277, 2013.
- [183] M. Al-Mamun, J.-Y. Kim, K.-J. Lee, Y.-H. Ko, J.-H. Lee, I.-S. In, J.-W. Lee, Y.-E. Sung, and S.-R. Kim, "Highly electrocatalytic hybrid silver nanowire-graphene counter electrode for $\text{Co}^{3+}/2+$ redox mediator based dye-sensitized solar cells," *Synthetic Metals*, vol. 177, pp. 77–81, 2013.
- [184] L. Li, Z. Yu, W. Hu, C.-h. Chang, Q. Chen, and Q. Pei, "Efficient flexible phosphorescent polymer light-emitting diodes based on silver nanowire-polymer composite electrode," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 5563–7, 2011.
- [185] L. Li, Z. Yu, C.-H. Chang, W. Hu, X. Niu, Q. Chen, and Q. Pei, "Efficient white polymer light-emitting diodes employing a silver nanowire-polymer composite electrode," *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, vol. 14, pp. 14249–54, 2012.
- [186] W. Gaynor, S. Hofmann, M. G. Christoforo, C. Sachse, S. Mehra, A. Salleo, M. D. McGehee, M. C. Gather, B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, P. Peumans, and K. Leo, "Color in the Corners : ITO-Free White OLEDs with Angular Color Stability," *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 4006–13, 2013.
- [187] S. Yao and Y. Zhu, "Wearable multifunctional sensors using printed stretchable conductors made of silver nanowires," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 2345–52, 2014.
- [188] S. Yun, X. Niu, Z. Yu, W. Hu, P. Brochu, and Q. Pei, "Compliant silver nanowire-polymer composite electrodes for bistable large strain actuation," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 1321–7, 2012.
- [189] N. Komoda, M. Nogi, K. Suganuma, K. Kohno, Y. Akiyama, and K. Otsuka, "Printed silver nanowire antennas with low signal loss at high-frequency radio," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 3148–53, 2012.
- [190] T. Rai, P. Dantes, B. Bahreyni, and W. S. Kim, "A Stretchable RF Antenna With Silver Nanowires," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 34, pp. 544–546, 2013.
- [191] M. Hu, J. Gao, Y. Dong, K. Li, G. Shan, S. Yang, and R. K.-Y. Li, "Flexible transparent PES/silver nanowires/PET sandwich-structured film for high-efficiency electromagnetic interference shielding," *Langmuir*, vol. 28, pp. 7101–6, 2012.
- [192] Y.-H. Yu, C.-C. M. Ma, C.-C. Teng, Y.-L. Huang, S.-H. Lee, I. Wang, and M.-H. Wei, "Electrical, morphological, and electromagnetic interference shielding properties of silver nanowires and nanoparticles conductive composites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 136, pp. 334–340, 2012.
- [193] M. H. Al-Saleh, G. a. Gelves, and U. Sundararaj, "Copper nanowire/polystyrene nanocomposites : Lower percolation threshold and higher EMI shielding," *Composites Part A*, vol. 42, pp. 92–97, 2011.

- [194] I. N. Kholmanov, C. W. Magnuson, A. E. Aliev, H. Li, B. Zhang, J. W. Suk, L. L. Zhang, E. Peng, S. H. Mousavi, A. B. Khanikaev, R. Piner, G. Shvets, and R. S. Ruoff, "Improved electrical conductivity of graphene films integrated with metal nanowires," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 5679–83, 2012.
- [195] I. Chang, T. Park, J. Lee, M. H. Lee, S. H. Ko, and S. W. Cha, "Bendable polymer electrolyte fuel cell using highly flexible Ag nanowire percolation network current collectors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, p. 8541, 2013.
- [196] K. L. Chavez and D. W. Hess, "A Novel Method of Etching Copper Oxide Using Acetic Acid," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, pp. G640–G640, 2001.
- [197] C. Mayousse, C. Celle, A. Carella, and J.-P. Simonato, "Synthesis and purification of long copper nanowires. Application to high performance flexible transparent electrodes with and without PEDOT :PSS," *Nano Research*, vol. 7, pp. 315–324, 2014.
- [198] C. Mayousse, C. Celle, E. Moreau, J.-F. Mainguet, A. Carella, and J.-P. Simonato, "Improvements in purification of silver nanowires by decantation and fabrication of flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 215501, 2013.
- [199] J.-P. Simonato, C. Celle, C. Mayousse, and T. Lescouet, "Procédé de purification de nanofils métalliques. Brevet ," 2014.
- [200] A. W. Czanderna, "The Adsorption of Oxygen on Silver," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, pp. 2765–2771, 1964.
- [201] D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby, P. B. P. Phipps, R. J. Cappell, and R. Tremoureaux, "Atmospheric Corrosion of Copper and Silver," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 128, pp. 275–284, 1981.
- [202] C. Hillman, J. Arnold, S. Binfield, and J. Seppi, "SILVER AND SULFUR : CASE STUDIES, PHYSICS, AND POSSIBLE SOLUTIONS," in *STMA International Conference*, (Orlando), 2007.
- [203] W. Abbott, "Materials, environment, motion, and electrical contact failure mechanisms," in *35th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, (Chicago), pp. 3–11, 1989.
- [204] A. Tvarusko, "The Electric Resistivity of AgO," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 115, p. 1105, 1968.
- [205] G. Giusti, D. P. Langley, M. Lagrange, R. Collins, Y. Bréchet, and D. Bellet, "Thermal annealing effects on Silver nanowire networks," in *European Materials Research Society*, (Strasbourg), 2013.
- [206] L.-M. Chen, Z. Xu, Z. Hong, and Y. Yang, "Interface investigation and engineering – achieving high performance polymer photovoltaic devices," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, p. 2575, 2010.

- [207] O. Tosoni, *Conception, élaboration et intégration d'électrodes transparentes optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2013.
- [208] K. Kaja, *Développement de techniques nano-sondes pour la mesure du travail de sortie et application aux matériaux en microélectronique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2010.
- [209] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen¹, “A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics,” *Science*, vol. 336, 2013.
- [210] J. Meyer, M. Kroöger, S. Hamwi, F. Gnam, T. Riedl, W. Kowalsky, and a. Kahn, “Charge generation layers comprising transition metal-oxide/organic interfaces : Electronic structure and charge generation mechanism,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 193302, 2010.
- [211] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi, and K. Takahashi, “Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, pp. 1476–1482, 2008.
- [212] J. Meyer, R. Khalandovsky, P. Görrn, and A. Kahn, “MoO₃ films spin-coated from a nanoparticle suspension for efficient hole-injection in organic electronics,” *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 70–3, 2011.
- [213] K. Zilberberg, S. Trost, J. Meyer, A. Kahn, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, and T. Riedl, “Inverted Organic Solar Cells with Sol-Gel Processed High Work-Function Vanadium Oxide Hole-Extraction Layers,” *Advanced Functional Materials*, vol. 21, pp. 4776–4783, 2011.
- [214] C. Celle, C. Suspène, M. Ternisien, S. Lenfant, D. Guérin, K. Smaali, K. Lmimouni, J. Simonato, and D. Vuillaume, “Interface dipole : Effects on threshold voltage and mobility for both amorphous and poly-crystalline organic field effect transistors,” *Organic Electronics*, vol. 15, pp. 729–737, 2014.
- [215] J. B. Kim, C. S. Kim, Y. S. Kim, and Y.-L. Loo, “Oxidation of silver electrodes induces transition from conventional to inverted photovoltaic characteristics in polymer solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 183301, 2009.
- [216] J. P. Franey, G. W. Kammlott, and T. E. Graedel, “The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases,” *Corrosion Science*, vol. 25, pp. 133–143, 1985.
- [217] Z. Y. Chen, D. Liang, G. Ma, G. S. Frankel, H. C. Allen, and R. G. Kelly, “Influence of UV irradiation and ozone on atmospheric corrosion of bare silver,” *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 45, pp. 169–180, 2010.
- [218] X. Li and J. J. Lenhart, “Aggregation and dissolution of silver nanoparticles in natural surface water,” *Environmental Science & Technology*, vol. 46, pp. 5378–86, 2012.

- [219] R. D. Glover, J. M. Miller, and J. E. Hutchison, "Generation of metal nanoparticles from silver and copper objects : nanoparticle dynamics on surfaces and potential sources of nanoparticles in the environment," *ACS Nano*, vol. 5, pp. 8950–7, 2011.
- [220] N. Grillet, D. Manchon, E. Cottancin, F. Bertorelle, C. Bonnet, M. Broyer, J. Lermé, and M. Pellarin, "Photo-Oxidation of Individual Silver Nanoparticles : A Real-Time Tracking of Optical and Morphological Changes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 2274–2282, 2013.
- [221] D. Liang, H. C. Allen, G. S. Frankel, Z. Y. Chen, R. G. Kelly, Y. Wu, and B. E. Wyslouzil, "Effects of Sodium Chloride Particles, Ozone, UV, and Relative Humidity on Atmospheric Corrosion of Silver," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, pp. C146–C156, 2010.
- [222] E. Richaud and J. Verdu, "Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation," *Techniques de l'ingénieur*, vol. AM 3 152V2, pp. 1–15, 2011.
- [223] J. Morikawa and T. Hashimoto, "Study on thermal diffusivity of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate)," *Polymer*, vol. 38, pp. 5397–5400, 1997.
- [224] C. Celle, C. Mayousse, E. Moreau, H. Basti, A. Carella, and J.-P. Simonato, "Highly flexible transparent film heaters based on random networks of silver nanowires," *Nano Research*, vol. 5, pp. 427–433, 2012.
- [225] F. Lévy, "Chapiter 8 : Optoélectronique des semiconducteurs," in *Physique et technologie des semiconducteurs*, ch. 8, p. 383, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1995.
- [226] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement," *Techniques de l'ingénieur*, vol. P 865v3, pp. 1–19, 2013.
- [227] J.-C. Rivoal and C. Frétny, "Microscopie à force atomique (AFM)," *Techniques de l'ingénieur*, vol. R 1394, pp. 1–18, 2005.
- [228] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, "Kelvin probe force microscopy and its application," *Surface Science Reports*, vol. 66, pp. 1–27, 2011.

Élaboration d'électrodes transparentes souples à base de nanofils métalliques

Les matériaux conducteurs transparents font partie intégrante de très nombreux dispositifs optoélectroniques (de type cellule solaire, OLED, capteur tactile, etc.). Pour des raisons techniques et économiques (évolution des marchés vers les applications flexibles), d'importantes recherches sont mises en œuvre pour remplacer les couches minces d'oxydes métalliques (principalement en ITO) actuellement utilisées. En effet, de par sa faible résistance mécanique à la flexion et son coût d'élaboration élevé, l'ITO ne répond pas aux besoins de ces marchés émergents. L'utilisation de nanomatériaux en solution, et en particulier de nanofils métalliques, apparaît comme une alternative très prometteuse qui offre la possibilité d'utiliser des méthodes d'impression bas coût et grande surface. Ces travaux de thèse présentent les procédés de synthèse et purification de nanofils d'argent et de cuivre à forme facteur de forme. L'impression par spray de réseaux 2D percolants permet la réalisation d'électrodes flexibles démontrant d'excellentes propriétés optoélectroniques. Les nanofils d'Ag semblent toutefois être de meilleurs candidats que les nanofils de Cu (synthèse multi-grammes, impression grande surface, meilleure stabilité à l'air, etc.). Ainsi, après avoir identifié les principaux verrous technologiques ayant trait à l'utilisation des Ag NF (rugosité, adhésion, travail de sortie, stabilités environnementales/électriques), différentes solutions ont été proposées dans le but d'améliorer les performances et de rendre les nanofils d'argent compatibles avec l'intégration en dispositif. Le potentiel des nanofils d'argent en tant que remplaçants de l'ITO a été confirmé grâce à l'intégration d'électrodes dans divers dispositifs fonctionnels (cellule solaire organique, capteur capacitif ou encore film chauffant).

Mots-clés : électrode transparente, flexible, nanofils métalliques, argent, cuivre, opto-électronique organique

Transparent and flexible electrodes based on metallic nanowires

Transparent conductive thin films are widely used in technologies like solar cells, light-emitting diodes, and display technologies. The fabrication of transparent conductive films is currently realized with thin films of transparent conductive oxides and in particular indium tin oxide (ITO). The as-made ITO transparent conductors suffer from limitations like costly fabrication process and brittleness. The use of solution-processable nanomaterials, and especially metallic nanowires, appears as a promising alternative since it affords a large area, low-cost deposition method with high performances. This thesis aims at optimizing silver and copper nanowires synthesis and purification methods. Printing by spray coating of percolative NW network allows manufacturing of flexible electrodes demonstrating excellent opto-electronic properties. Silver nanowires, however, seem to be better candidates than copper ones (multi-grams scale, printing large area, better stability in air, etc.). Thus, having identified the main technological barriers related to the use of Ag NWs (roughness, adhesion, work function, electrical/environmental stabilities...), different strategies have been proposed in order to increase performances and to make the silver nanowires compatible with integration into many devices. The interest of silver nanowires based electrode as replacement for ITO was confirmed through the integration of electrodes in various functional devices (organic solar cell, capacitive touch sensor or film heater).

Keywords : transparent electrode, flexible, metallic nanowire, silver, copper, organic optoelectronic